

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	● Required field									
報告者	<table border="1"> <tr> <td>氏名 (Name): 齋藤 進</td> <td>部局 (Department) 物質科学国際研究センター</td> <td>職 (Job Title) 教授</td> </tr> <tr> <td>所属機関 (Institute) 名古屋大学</td> <td>FAX (FAX no.) 052-789-5945</td> <td>E-Mail saito.susumu@f.mbox.nagoya-u.ac.jp</td> </tr> <tr> <td>電話 (Phone no.) 052-789-5945</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	氏名 (Name): 齋藤 進	部局 (Department) 物質科学国際研究センター	職 (Job Title) 教授	所属機関 (Institute) 名古屋大学	FAX (FAX no.) 052-789-5945	E-Mail saito.susumu@f.mbox.nagoya-u.ac.jp	電話 (Phone no.) 052-789-5945		
氏名 (Name): 齋藤 進	部局 (Department) 物質科学国際研究センター	職 (Job Title) 教授								
所属機関 (Institute) 名古屋大学	FAX (FAX no.) 052-789-5945	E-Mail saito.susumu@f.mbox.nagoya-u.ac.jp								
電話 (Phone no.) 052-789-5945										

1. 種別	課題研究
2. 課題番号	22IMS1101
3. 研究課題名	CO <sub>2</sub> の水中電気還元の有効な金属錯体-炭素電極の高耐久性を目指した不活性化機構の解析と解明
4. 所内対応者(敬称略)	杉本敏樹
5. 共同利用研究者(敬称略)	齋藤進：名古屋大学 学際統合物質科学研究機構（旧所属：物質科学国際研究センター）教授 佐藤俊介：（株）豊田中央研究所 主任研究員 杉本俊樹：分子科学研究所 電子構造研究部門 准教授 JUNG Jieun：名古屋大学 大学院理学研究科 講師 若林拓：名古屋大学 大学院理学研究科 大学院生 森彰吾：学際統合物質科学研究機構（旧所属：物質科学国際研究センター）助教
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本研究では、3次非線形ラマン分光（コヒーレントアンチストークスラマン分光：CARS）を用いてCO <sub>2</sub> の水中電気還元の有効な金属錯体-炭素電極(カソード)の高感度非破壊in-situ計測を実施するための研究を開始し、その劣化機構の詳細の解析と解明の方策のための初期検討を行なった。具体的には、反応動作下にある電極のin-situ CARS測定を可能とする新型セルの構築に向けた研究を行なった。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>齋藤グループ（JUNGおよび若林）は、ある特定の置換基をもつ（PNNP）Ir錯体が担持された炭素電極をCO<sub>2</sub>還元触媒として用いた場合、これまでにない小さな過電圧（CO<sub>2</sub>からHCO<sub>2</sub>Hを形成させる理論電圧から100 mV以下の過剰電圧印加）でCO<sub>2</sub>を水で効果的に還元でき、HCO<sub>2</sub>Hが形成されることを証明した。錯体量ベースの触媒回転数（TON 1300~3500）もまずまずの値を達成できたがより詳細な電極劣化機構を解明することで飛躍的なTON向上への展開も今後は見込まれる。齋藤グループと佐藤グループとの共同で（PNNP）Ir錯体担持炭素電極をもつ電解セルを構築したが、そのセルを組み込んだ実験装置を杉本に実際に見せそれらに関わる知見や情報を共有した。その後その（PNNP）Ir錯体担持炭素電極を杉本に提供したところである。これら錯体-炭素電極触媒を用いる「CO<sub>2</sub>還元実験」側の準備研究に並行して杉本グループは、錯体-炭素電極触媒表面の「その場計測」を可能とする高次非線形ラマン分光の前段階の手法によって、電気化学反応条件下でAuモデル金属電極の状態変化をin-situ観測することに成功しつつある。課題研究(A)を通じた2年間にわたる齋藤グループと杉本グループとの間での顕密な議論と共同研究の体制構築によって両グループ間の分野横断研究をより顕密に繋ぐJSTのCREST研究の共同申請にまで至り幸運にもその研究提案は採択された（2022年10月始動）。これにより、杉本グループと齋藤グループとの間で2023年4月以降も5年間にわたり継続して共創研究を強力に推進できる体制が整った。今後は1）金属錯体-炭素電極のその場観測を杉本グループの高次非線形ラマン分光法を用いて2024年度から開始し、2）CO<sub>2</sub>水中電気還元条件下における金属錯体-炭素電極触媒の劣化が、その原因として推測される二種類の機構：（i）錯体の炭素電極からの剥離；（ii）錯体の分子構造の分解、もしくは（i）と（ii）の同時進行のいずれによるのかを解明していく予定である。</p> <p>このように、本課題研究(A)を通じた三位一体での連携が火付け役となり、杉本グループと齋藤グループとの間におけるより顕密なCREST共創研究への有効な橋渡しになったことは課題研究(A)の役割・ミッションおよび成果としても特筆すべきであろう。</p> <p>杉本と齋藤および森との間で、半導体-水界面の微視的役割と有機合成との関係についても議論を重ね、学際的な共著総説を執筆しCorrd. Chem. Rev. (2022)で発表することも出来た。</p> <p>杉本が主査を務める総合研究大学院大学物理科学研究科D3大学院生 佐藤宏祐君の博士論文審査委員会の外部委員を齋藤が務め、審査結果等報告書の作成にも寄与した（2023年1月）。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。</li> </ul>

	<p><a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></p> <ul style="list-style-type: none"><li>● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。</li></ul> <p><a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></p> <ul style="list-style-type: none"><li>● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li></ul>
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-16		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 藤川 茂紀 <b>所属機関 (Institute)</b> 九州大学  <b>電話 (Phone no.)</b> 092-802-6872	<b>部局 (Department)</b> カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所  <b>FAX (FAX no.)</b>	<b>職 (Job Title)</b> 教授  <b>E-Mail</b> fujikawa.shigenori.137@m.kyushu-u.ac.jp

1. 種別	課題研究
2. 課題番号	22IMS1102
3. 研究課題名	溶液軟X線吸収分光法による檜山クロスカップリング反応機構の解明
4. 所内対応者(敬称略)	魚住 泰広
5. 共同利用研究者(敬称略)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高谷 光, 帝京科学大学 教授</li> <li>・長坂 将成, 自然科学研究機構分子科学研究所 助教</li> <li>・奥村 慎太郎, 自然科学研究機構分子科学研究所 助教</li> </ul>
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	軟X線吸収分光(XAS)法を用いて、炭素骨格形成反応の一つである檜山クロスカップリングの反応機構を調べた。そのために、檜山カップリングに用いる有機ケイ素反応剤の炭素K吸収端XAS測定から、Si-C結合長とその反応性との関連を調べた。また、ケイ素L吸収端XAS測定のために、ケイ素を含まない高分子膜の調製を行うと共に、低エネルギー領域のXAS測定のための超薄型液体セルの開発を行った。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	檜山クロスカップリングの反応機構の解明を目標として研究を進めた。まず、UVSORの軟X線ビームラインBL3Uにおいて、檜山クロスカップリングに用いる有機ケイ素反応剤の炭素K吸収端の軟X線吸収分光(XAS)測定を行った。異なる有機ケイ素化合物において、フェニル基のC 1s $\rightarrow$ $\pi^*$ ピークのエネルギーシフトを求めた。そして、量子化学に基づく内殻励起計算を行うことにより、 $\pi^*$ ピークのエネルギーシフトと、有機ケイ素化合物におけるSi-C結合長を関連付けた。これにより、炭素K吸収端XAS測定から、有機ケイ素化合物のSi-C結合長と、その反応性を議論できることを見出した。この研究成果は、現在論文としてまとめている段階である。また、有機ケイ素反応剤のケイ素L吸収端XAS測定の実現のための技術開発をおこなった。ケイ素L吸収端は100 eV付近の低エネルギー領域にあり、炭素K吸収端(280 eV)よりも軟X線透過率が極端に小さいため、XAS測定が困難であった。また、これまで使用してきた液体セルが窒化ケイ素膜を窓材とするため、ケイ素L吸収端XASスペクトルに窒化ケイ素膜の大きな吸収が入ってしまう。そこで本研究では、ケイ素を含まない高分子ナノ膜を組込んだ液体セルの開発を行った。調製した高分子ナノ膜の軟X線透過測定から、ケイ素L吸収端において、XAS測定を行う上で十分な軟X線透過率を示すことが分かった。また、我々が開発した液体セルでは、液体層を2枚の窓材で挟んで、その周りを満たすバッファガスの圧力制御により、液体層の精密厚さ制御を実現している。ケイ素L吸収端XAS測定を行うには、バッファガスにアルゴンを使うと共に、その光路長を短くする必要がある。そこで、超薄型液体セルを開発して、アルゴンの光路長を2.6 mmにすることに成功した。この超薄型液体セルにケイ素を含まない高分子ナノ膜を組込むことで、有機ケイ素反応剤のケイ素L吸収端XAS測定が実現できる。現在、赤外分光測定により開発した超薄型液体セルのテスト実験を行っているところであり、近日中にケイ素L吸収端XAS測定から有機ケイ素反応剤の反応性、ケイ素周りの電子状態の違いから議論できると期待される。以上のように、我々はXAS測定の新たな技術開発を推進することにより、異なる元素ごとの結合長や分子構造の違いから、檜山クロスカップリングの反応機構を議論できることを見出した。この研究スキームの応用により、今後様々な有機合成反応の機構解明の推進が期待される。
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることをご承知ください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>● 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"><li>● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li></ul>
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

## 記

提出日	2023-04-27		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 山田 洋一 <b>所属機関 (Institute)</b> 筑波大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 0298535038	<b>部局 (Department)</b> 数理物質系 <b>FAX (FAX no.)</b>	<b>職 (Job Title)</b> 准教授 <b>E-Mail</b> yamada@bk.tsukuba.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1202
3. 研究課題名	高分解能モメンタムマイクロスコープによる実用有機半導体材料の軌道トモグラフィー
4. 所内対応者(敬称略)	解良 聡
5. 共同利用研究者(敬称略)	鶴田 諒平：筑波大学数理物質系 助教
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本申請はBL6Uのモメンタムマイクロスコープを利用した光電子軌道トモグラフィーを予定した申請であったが、当該年度は装置調整のため、当該装置を利用した実験は行うことができなかった。このため、当該装置で実験予定であった内包フラーレン薄膜に対して、解良教授と共同でBL4Bにおいて軌道トモグラフィーの実験を実施した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>金属内包フラーレンはフラーレン骨格を保ったままその化学的性質を制御できることで注目されてきた。特に、電子状態を大きく変えることができるアルカリ元素のような活性な金属を内包したフラーレンは注目されている。我々は、共同研究者であるアイデア・インターナショナル社が最近大量合成に成功したLi内包C60(Li@C60)に注目してきた。Li@C60はカウンターアニオンとの塩 (Li@C60+[PF6<sup>-</sup>]など) の形で安定化されているため、この塩からLi@C60を取り出し、薄膜化するのことが重要で、我々はこれまでの研究で、Li@C60の純粋な薄膜の作製に成功し、その電子状態を報告してきた。最近では特にLi@C60のSAMOIに注目した研究をおこなっている。</p> <p>我々は特に分子軌道形状に注目してきており、Li@C60に対してもSTMやFEMを用いたイメージング研究を行ってきた。ここで、光電子軌道トモグラフィーは分子軌道の実空間の再構成に非常に強力な手法であり、本研究ではLi@C60の光電子軌道トモグラフィーを行うことで、Liにがあたえる分子軌道への影響を詳細に理解することを目指した。一方で、光電子トモグラフィーはこれまで平面的なパイ共役系分子に適用されてきており、フラーレンのような三次元的な分子への適用例はまだ少ない。このため、本研究ではC60薄膜の光電子トモグラフィーを参照として取得し、Li@C60の光電子トモグラフィーと比較することで研究を進めてゆくものとする。</p> <p>本申請ではBL6Uのモメンタムマイクロスコープを利用した光電子軌道トモグラフィーを予定した申請であったが、当該年度は装置調整のため、当該装置を利用した実験は行うことができなかった。本年度はBL4BにおいてAcceptance-cone-tunable electron spectrometer(ACTES)装置を接続し、Li@C60の光電子トモグラフィーを行った。ここでは、C60薄膜及びLi@C60薄膜のトモグラフィーデータを取得することができた。またBL4Bの光の特性を活かし、分子軌道と同時に内殻軌道も計測することができた。しかし、ACTES装置では得られるモメンタムマップの取り込み範囲や波数分解能に制限があり、現状では十分なクオリティーのデータが得られていない。今後計測条件の最適化を進めるとともに、同様の系をBL6Uのモメンタムマイクロスコープで計測する継続研究を申請予定である。</p> <p>[1]N. Sumi, et al., J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 7812–7817          [2]A. Kuklin, et al., J. Phys. Chem. C 2022, 126, 37, 15891–15898          [3]Y. Yamada, et al., Carbon, (in press)</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li> </ul>

担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
-----	--

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-19															
報告者	<table border="0"> <tr> <td>氏名 (Name): 西山 桂</td> <td>部局 (Department)</td> <td>職 (Job Title)</td> </tr> <tr> <td>所属機関 (Institute)</td> <td>理工学部</td> <td>教授</td> </tr> <tr> <td>名城大学</td> <td>FAX (FAX no.)</td> <td>E-Mail</td> </tr> <tr> <td>電話 (Phone no.)</td> <td></td> <td>knis@meijo-u.ac.jp</td> </tr> <tr> <td>0528382345</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	氏名 (Name): 西山 桂	部局 (Department)	職 (Job Title)	所属機関 (Institute)	理工学部	教授	名城大学	FAX (FAX no.)	E-Mail	電話 (Phone no.)		knis@meijo-u.ac.jp	0528382345		
氏名 (Name): 西山 桂	部局 (Department)	職 (Job Title)														
所属機関 (Institute)	理工学部	教授														
名城大学	FAX (FAX no.)	E-Mail														
電話 (Phone no.)		knis@meijo-u.ac.jp														
0528382345																
1. 種別	協力研究															
2. 課題番号	22IMS1203															
3. 研究課題名	ナノスケール蓄光材料の新規開発と有機・無機媒体への分散															
4. 所内対応者(敬称略)	平本 昌宏															
5. 共同利用研究者(敬称略)	西山 桂:名城大学理工学部 教授															
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	<p>本研究は、全く新しい光エネルギー貯蔵デバイスの構築を通じて、蓄光材料（光を吸収したのち、発光が数時間続く材料）を創成するとともに、それを有機・無機媒体へ分散させ、発光材料として実用化をめざすことである。</p> <p>この研究が完成すれば、例えば蓄光材料を種々の無機素材・有機媒体に分散させることができる。応用例としては、道路のセンターライン等を夜間発光させ、運転者支援システムの補助となると期待される。</p>															
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	<p>【本研究の特長】</p> <p>既存の蓄光材料は、アルミン酸ストロンチウムがよく知られているものの、例えば無機材料に分散させる場合、「蓄光材料の粒径が小さすぎ、この（道路線に使用する資材）に混合しにくい」という課題があった（図2）。この材料は、アルミン酸ストロンチウム格がUV-Vis を吸収したのち、トラップ準位から数時間の時定数にてVis 領域の発光をす。たとえばこの粒径（大きさ）は100 μm 程度であるが、既存の蓄光材料の粒径は50 μm であるので、線の強度を保ったまま両者を混合させることは技術的に不可能である。</p> <p>(1) ハイドロゲル（アガロース）の内部に、逆ミセルをいた小さな孔（細孔。直径 数10 nm 程度）を多数用意し、その中に、発光原料となるイオンを閉じ込めた。</p> <p>(2) 次に、ゲル全体を焼結させ、閉じ込めた発光原料は焼結されて蓄光材料を得た。ゲルの存在により、他の発光体との凝集が妨げられる。またゲル本体も有機物なので、数 100 °Cで焼失してしまい、蓄光材料に残留することはない。</p> <p>新規合成した蓄光材料は、有機・無機媒体へ分散させ、バルクの場合と分散させた場合の蓄光性能を検討した。無機媒体としては、上記のようにこのことを検討。今後は、申請者が開発してきたオルガノゲル（Katsube, Nishiyama, et al., Langmuir, 32 (2016) 4352）に分散させ、ゲル状の有機塗布材料としての展開をめざす。</p> <p>所内対応教員である平本教授は、有機太陽電池や有機エレクトロニクスに関して世界的に著名な研究者であるとともに、ナノスケール光機能材料の設計及びデバイスへの実装に精通している。特に、蓄光材料を媒質中（例：無機素材や有機ゲル）中に組み込んだときに、どのように光機能を発現するかについて卓越した知見を有しており、有益な議論が得られた。</p>															
8. その他																
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li> </ul>															
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係															

	mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
--	---

分子科学研究所共同利用研究（協力研究）実施報告書（2022年度）

2023年4月29日

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 九州大学大学院

氏名 田中 悟

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	スポット分析型高分解能電子線回折 (SPA-LEED) によるツイスト 2 層グラフェンの構造解析		
課題番号	22IMS1204		
所内対応者	氏名 解良 聡	職名 教授	
共同利用研究者	所属	職名	氏名
	九州大学大学院工学府量子物理工学専攻	博士課程 2 年	今村 均
	九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門	助教	ビシコフスキ アントン
	同上	教授	田中 悟
実施した研究の概要 (200 字程度以内)	<p>単層グラフェンナノ構造 (①バッファ層上の単層モアレグラフェン, ②SiCm 面上の周期リップルグラフェン) の構造解析のためにスポット分析型低エネルギー電子線回折 (SPA-LEED) 観察を実施した. ①では大気搬送時に界面劣化が明らかとなり, 明瞭な回折像は得られなかったが, その場 UHV アニールにより解決できることがわかった. ②はリップル周期に対応するサテライト回折が観察され, リップル構造の可能性が示唆される結果を得た.</p>		

(裏面に続く)

<p>得られた研究成果(1200字程度以内)          継続申請の予定がある場合は今後の研究計画についても簡潔に記述してください。</p>	<p>スポット分析型低エネルギー電子線回折 (SPA-LEED) を用いて以下の 2 種類のグラフェン構造の構造解析を行った。</p> <p>1) SiC 基板上に成長したグラフェン類似のハニカム構造を持つ (<math>6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}</math>)R30°(以下 6R3)バッファ層へ単層グラフェンをツイスト転写したサンプル。</p> <p>6R3 バッファ層上のツイスト単層グラフェンは、ツイスト 2 層グラフェン (TBG) と同様のモアレ構造が生じることが予想される。TBG と同様な構造緩和により周期歪みが導入されると考えられ、SPA-LEED による逆空間の高分解解析により歪み分布や大きさを評価できる。</p> <p>結果として、グラフェンと SiC の回折スポットを観察することができたが、モアレ構造起因のサテライトスポットは観察できなかった。また、グラフェンの回折スポットはブロードであった。これらは転写グラフェンが 6R3 バッファ層に密着しておらず、モアレ構造が形成されていないことを示唆している。転写後に行った UHV 中のアニール後の LEED 観察では明瞭なサテライトが認められたことから、試料搬送時の大気暴露によって界面が酸化された可能性が高い。更に SPA-LEED 装置内において UHV アニールを行ったが、サテライトの観察には至らなかった。このことは大気暴露によって形成された界面酸化物は UHV アニールによって除去することは困難であり、今後の課題となった。</p> <p>2) 4H-SiCm 面上へ転写した単層グラフェンサンプル。</p> <p>4H-SiCm 面は c 軸方向に 1 nm 周期の凹凸構造を有することから、その表面に転写した単層グラフェンは、表面に沿った 1 次元周期リップル構造となると予想される。リップルにより周期的な局所歪みが導入され、擬磁場が誘起され、ランダウ量子化により電子状態の変調の可能性がある。Tight-binding モデルを用いた電子状態計算によっても大きな電子状態の変調を確認している。</p> <p>このようなサンプルの構造解析には SPA-LEED による高分解逆格子観察が有効である。①単層グラフェンが SiCm 面に沿った (密着した) 構造となるか否か、②密着により誘起される周期的な歪み状態について明らかにする。</p> <p>サンプルは、九大において 4H-SiC m 面上へのグラフェン転写までを行い、1) で得た経験から、分子研解良研にて UHV 中アニール (~900°C) 及び SPA-LEED 測定を行った。得られた回折パターンには m 面と同周期(1 nm)の超格子反射点が観察された。これはグラフェンが 1 nm 周期の構造を有していることを示しているが、SiCm 面に沿ったリップル構造になっているかどうかは、回折点強度のエネルギー依存性のシミュレーション(定量 LEED 解析)が必要である。更にアニール条件 (特に温度) によってモアレに起因するサテライトが現れることまでは明らかになったが、②の歪み状態の解析には至っていない。</p> <p>本年度は、最適化されたアニール条件でサンプルを作製を行い、①②を明らかにしたい。</p>
<p>その他</p>	

注1. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

注2. 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所共同利用研究として実施した旨を謝辞に記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。

(謝辞記載のお願い) <https://www.ims.ac.jp/guide/shaji.html>

## 2022年度（後期）UVSOR 施設利用実施報告書

極端紫外光研究施設長 殿

所属 東北大学  
(提案代表者) 職名 教授  
氏名 佐藤宇史

下記のとおり UVSOR 施設利用 を実施しましたので、報告いたします。

## 記

1. 使用ビームライン 6U
2. 研究課題名 トポロジカル物質におけるスピン偏極局所電子状態の解明
3. 実施期間 2022.10 - 2023.3
4. 研究報告 (約 200 字)

今後 6U で測定を計画している  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  やトポロジカル絶縁体薄膜を MBE 法により作製し、東北大学に設置してある Mott 検出器を搭載したスピン分解 ARPES 装置で電子状態の評価を行なった。また、これらの試料を大気に暴露することなく UVSOR へ移送するための真空チャンバーの改良を行なった。これにより来期以降のビームタイムで予定している 6U での実験に向けた準備がほぼ整った。

## 5. 本実験結果の学会および論文発表予定

来期以降に 6U で測定する予定の ARPES 結果と合わせて、学会および論文発表を行う予定です。

## 6. 施設への要望・質問等

---

注)・必要であれば 2 ページ目を使用してください。

- ・Activity Report の締切は UVSOR 施設ニュースにてお知らせします。
- ・本研究による論文の別刷 2 部を必ず UVSOR 事務室宛お送りください。
- ・本研究を論文にされる場合は分子科学研究所の共同研究として行われたことを明記してください。

例) Part of this work was supported by the Use-of-UVSOR Facility Program (BL○○, 201X~201X) of the Institute for Molecular Science.

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-29		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 岡林 潤 <b>所属機関 (Institute)</b> 東京大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 0358414418	<b>部局 (Department)</b> 大学院理学系研究科 <b>FAX (FAX no.)</b> 0358414418	<b>職 (Job Title)</b> 准教授 <b>E-Mail</b> jun@chem.s.u-tokyo.ac.jp
1. 種別	協力研究		
2. 課題番号	22IMS1206		
3. 研究課題名	垂直磁気異方性を有する薄膜界面の作製と電子状態の精密計測への応用		
4. 所内対応者(敬称略)	田中清尚		
5. 共同利用研究者(敬称略)			
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	スピントロニクスデバイス応用やトポロジカル物性科学において、界面でのスピン・電子状態の観測が必須であり、スピン分解光電子分光測定によるスピン計測が求められている。そのためのスピン検出器の作製に際して、高効率なスピン検出に向けた金属表面の作製法の創出が必要となっている。そこで本研究では、異種原子の堆積を行えるシステムを開発し、特に試料堆積と表面清浄化の自動化に取り組み、原子レベルで制御した薄膜堆積を実現させ、スピン分解光電子分光によるスピン・電子状態観測のためのターゲット薄膜作製技術の確立および、実際のスピン分解光電子分光をイメージングにより捉えるところまでを行った。		
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	別紙参照		
8. その他			
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li> </ul>		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

## 7. 得られた研究成果

原子レベルにて制御された急峻な界面を持つ金属磁性薄膜の研究は、スピントロニクスデバイス応用や、界面でのスピン軌道相互作用と空間反転対称性の破れを用いたトポロジカル物性科学に向けて、急速に進展している。これらの物性解明に向けて、界面でのスピン・電子状態の観測が必須であり、スピン分解した角度分解光電子分光(ARPES)測定によるスピン計測が求められている。そのためスピン検出器の作製に際して、高効率なスピン検出に向けた金属表面の作製法の創出が必要となっている。そこで本研究課題において、異種原子の堆積を行えるシステムを開発し、原子レベルで制御した薄膜堆積法の実現とスピン分解光電子分光によるスピン・電子状態観測のためのターゲット薄膜作製技術の確立を目的として、UVSOR 田中清尚准教授と共同で協力研究を進めてきた。これまで、スピン検出器（超低速電子線回折 VLEED）の要となるターゲット材料の原子レベルでの表面化学的性質を明らかにし、最表面の安定化を調べ、作製技術を確認することで、世界初となる光電子イメージングによるスピン分解バンド構造を捉えることに成功しつつある。

2022年度の協力研究では特に、結晶成長装置の立ち上げと異種原子の堆積を行えるシステムの開発において、試料作製および試料表面清浄化の自動化の開発を進め、界面化学結合論に基づいた原子レベルで制御した薄膜堆積法の実現とスピン分解 PES によるスピン・電子状態観測の観測を進めてきた。図 1 に示す成長条件の最適化を自動で行えるシステムを用いて、Au(111)の清浄表面を観測できるようになった（図 2）。

協力研究により、汎用性のある表面物理化学研究を行える環境を整え、薄膜作製装置における試料作製条件を詳細に調べ、スピン分解 PES の測定に資する材料開発を進められるようになった。中でも、薄膜表面での化学結合論に基づく議論が必要となっているのが現状であり、スピン分解 PES における高効率計測ができれば、測定技術と界面物性の飛躍的な進展につながる。原子レベルでの表面化学的性質を明らかにし、作製技術を確認することでスピン分解 PES の計測に応用することを目指す。そのための準備を整えることができた段階である。

これらの知見を基に、今後は汎用性のある試料作製装置を備えた偏光可変な高分解能なスピン・軌道分解光電子分光システムを構築し、世界的に競争力のある最先端の表面物理化学用スピン検出装置の創出に繋げていく。これらを 2023 年度の協力研究を継続することにより克服し、田中准教授とともにイメージ計測によるスピン分解 ARPES を実現させていきたい。

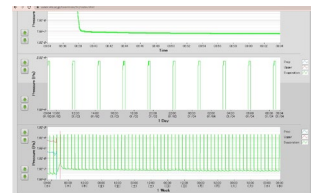


図 1: 表面清浄を自動化したプログラムの一例。(LabView による)

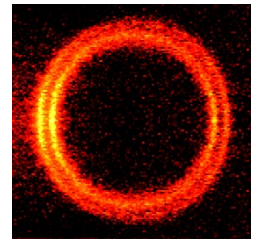


図 2: Au(111)清浄表面のフェルミ面マップ。二重の輪（Rashba 分裂）は表面平坦化と長距離秩序が共に成された時に現れる。

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

## 記

提出日	2023-04-18		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 吉村 崇 <b>所属機関 (Institute):</b> 名古屋大学 <b>電話 (Phone no.):</b> 052-789-4056	<b>部局 (Department):</b> 大学院生命農学研究科 <b>FAX (FAX no.):</b> -52-789-4056	<b>職 (Job Title):</b> 教授 <b>E-Mail:</b> takashiy@agr.nagoya-u.ac.jp
1. 種別	協力研究		
2. 課題番号	22IMS1207		
3. 研究課題名	脊椎動物の季節適応を制御する分子の生化学的解析		
4. 所内対応者(敬称略)	秋山 修志		
5. 共同利用研究者(敬称略)	吉村 崇： 名古屋大学大学院生命農学研究科 教授 丸山 迪代： 名古屋大学大学院生命農学研究科 研究員		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	季節繁殖、渡り、冬眠など、動物は1年周期で生理機能や行動を大きく変化させ、四季の変化に適応している。日長を季節変化の手がかりとする光周性については理解が進んできたが、周囲の温度から季節の移り変わりを読み取る仕組みは明らかにされていない。季節応答の明瞭なメダカをモデルとして、遺伝学的解析から温度を感知する候補タンパク質を同定したので、その候補タンパク質について生化学的解析を行った。		
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	季節の温度変化への応答が異なるメダカ2系統を用いた順遺伝学的解析の結果から、冬から春への季節変化の感知に重要な染色体領域を明らかにしてきた。さらに、この領域内から、2系統間で発現量やアミノ酸配列が異なる候補遺伝子を複数見出した。このうち、リン酸化酵素をコードする候補遺伝子Adenylate kinase 1 (AK1)については2系統間での発現量が有意に異なっていたため、過剰発現メダカを作成し、表現型解析を実施した。その結果、低温時に過剰発現メダカの活動性が変化することが明らかになった。次に様々な温度にメダカを暴露したが、生殖腺の発達に必要な温度について、野生型個体と過剰発現個体の間には違いがなかったため、AK1はメダカの季節の温度感知には関与していないことが明らかになった。系統間でアミノ酸配列が異なるもう一つの候補遺伝子については、配列の違いがタンパク質の活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、生化学的解析に着手した。現在も解析を進めているが、今後の研究によって、脊椎動物が温度の季節変化を感知して、季節の変化に適応する仕組みが明らかになることが期待される。		
8. その他			
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li> </ul>		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書  
(課題研究・協力研究)

2023年 3月 31日

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属・部局 東京理科大学・理工学部

氏名 中山 泰生

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

1. 種別 (いずれかをチェック☑してください。)

協力研究

課題研究

2. 研究課題名

単結晶有機半導体「準ホモエピタキシャル」接合の太陽電池応用への試み

3. 課題番号 (審査結果通知書及び申請書に記載しています。)

22IMS1209

4. 所内対応者氏名：平本昌宏 教授

5. 共同利用研究者 (注1)(注2)

(記入例：自然大学大学院工学研究科 准教授 岡崎太郎)

- ・東京理科大学大学院理工学研究科 修士課程2年 伊藤 航世
- ・東京理科大学大学院理工学研究科 修士課程2年 中西 優生
- ・東京理科大学理工学部 学部4年生 井芹 航陽
- ・東京理科大学理工学部 学部4年生 根本 悠希
- ・東京理科大学理工学部 学部4年生 馬場 雄也
- ・東京理科大学理工学部 学部4年生 山田 泰成

## 6. 実施した研究の概要 (200 字程度以内) (注3)

高移動度を示す代表的な p 型有機半導体であるルブレンの単結晶基板の上にジ (トリフルオロメチル) ジメチルルブレン (fm-Rub) は「準ホモエピタキシャル」成長する。本研究課題では、高効率有機太陽電池への応用が期待される単結晶性有機半導体 p-n ヘテロ接合を準ホモエピタキシャル fm-Rub へのドーピングにより実現することを目指し、ドナードーピングにより実際に fm-Rub の伝導準位を引き下げること成功した。

## 7. 得られた研究成果 (1200 字程度以内) (注4)

(継続申請の予定がある場合は今後の研究計画についても簡潔に記述してください。)

### 1) 研究目的

半導体結晶のエピタキシャル成長技術は現代のエレクトロニクスを支える基盤技術の一つである。分子がファンデルワールス相互作用で緩やかに結合してできる有機半導体結晶においては、基材と積層材料が全く異なる結晶構造・分子構造を有する場合でもエピタキシャル成長が実現し、分子単結晶を基板とすることでサブミクロンサイズに成長した良好な結晶性の p-n 接合を自己組織化的に形成できることを、申請者らは明らかにしてきた [総説: Nakayama, et al., *Materials (Basel)* 15 (2022) 7119]。そのなかで、分子科学研究所の平本教授らと実施してきたナノプラット協力研究の成果として、接合面内の結晶構造が非常に近い異種分子間において「準ホモエピタキシャル (quasi-homoepitaxial)」成長が起こり、従来の格子不整合が大きいヘテロエピタキシャル接合の場合より良好な結晶性界面を得ることに成功している [Takahashi, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 11430]。本研究課題は、この準ホモエピタキシャル有機半導体接合に対し、平本教授の有する有機半導体単結晶への不純物ドーピング技術を複合することで、高結晶性かつ急峻な電子準位オフセットを有する p-n 接合を創製し、波動的な高移動度キャリア状態を利用した高効率な太陽電池への応用展開を模索することを目的としたものである。

### 2) 研究成果

ルブレン (Rub) 単結晶上に準ホモエピタキシャル成長することが見出されているジ (トリフルオロメチル) ジメチルルブレン (fm-Rub) に対し、炭酸セシウム ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) のドーピングによる n 型化を試みた。具体的には、基板となる Rub 単結晶上へ fm-Rub を製膜速度 3 pm/s で真空蒸着する際に、ドナーとなる  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  を回転シャッターを介してその 1000 分の 1 の速度で共蒸着することで濃度 1000 ppm でのドーピングを行った。その結果、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の共蒸着を行っていない fm-Rub 表面に対し、ドーピングを行った試料では  $0.39 \pm 0.07$  V の表面電位の低下が確認された。過去の研究から、Rub 単結晶上の無ドープ fmRub では伝導準位下端がフェルミ準位から約 1.6 eV 上に位置することがわかっている。つまり、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  のドープにより伝導準位とフェルミ準位のエネルギー差は約 1.2 eV に近づいたことが予想される。一方、原子間力顕微鏡観察により、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  がドープさ

れた試料では表面構造の乱れが確認された。これはドーピング濃度が過剰であることによると考えられ、Rub 単結晶上にホモエピタキシャル成長した Rub においても同様の構造乱れが報告されている。これらの材料間の準ホモエピタキシャル成長により結晶性の良好な p-n 接合を実現するためには、より低濃度でさらに大幅な電位低下を実現できる効率的なドナー材料の探索が課題である。

## 8. その他

特になし

---

(注1) 記入例に沿って所属先機関名、部局名、職名、氏名を記載してください。

(注2) 共同利用研究者各位に、(注3) のとおり所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承を得てください。共同利用研究者(研究会参加者)の情報公開に関する承認が得られなかった場合、所定の報告書の提出に加えて、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を別途提出いただく必要があります。

(注3) 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページ([https://www.ims.ac.jp/guide/joint\\_research\\_result.html](https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html))に公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

(注4) 本研究課題の成果として論文を發表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ず Acknowledgement に謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。( <https://www.ims.ac.jp/guide/shaji.html> )

(注5) 報告書の設問1. ~ 4. の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正の上、NOU に再アップロードしますのでご了承ください。

分子科学研究所共同利用研究（協力研究）実施報告書（2022年度）

2023年4月12日

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 富山大学学術研究部工学系

氏名 森本 勝大

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

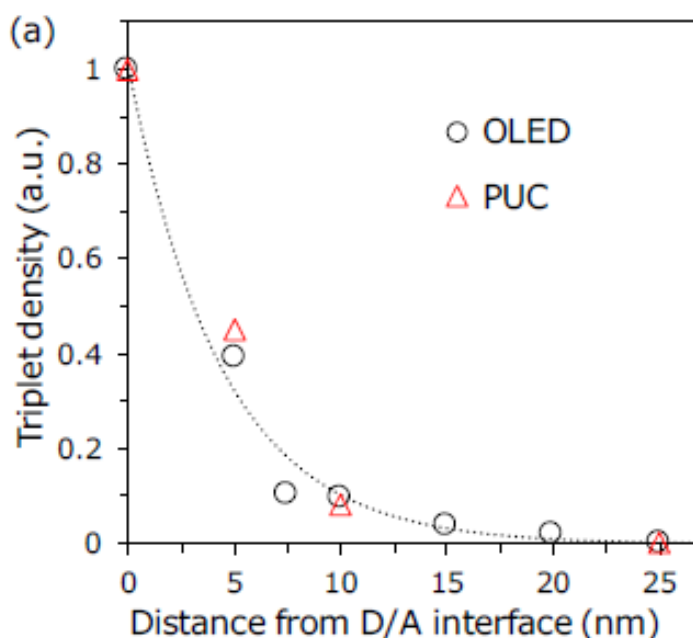
研究課題名	超低電圧駆動有機 EL デバイスの開発および性能評価		
課題番号	22IMS1210		
所内対応者	氏名 伊澤誠一郎	職名 助教	
共同利用研究者	所属	職名	氏名
	富山大学学術研究部工学系	准教授	森本 勝大
実施した研究の概要（200字程度以内）	<p>超低電圧駆動が可能な有機 EL(OLED)デバイスの開発および性能評価を実施した。本年度協力研究では昨年度実施した低電圧駆動 OLED の研究継続として、低電圧化の源泉である励起子拡散のメカニズム解明に寄与する成果を得ることができた。</p> <p>また、電極表面に形成した極薄ダイポール層による低電圧化が見込まれているが、本研究において電極表面物性を評価することでデバイス性能との相関関係を明らかにした。</p>		

(裏面に続く)

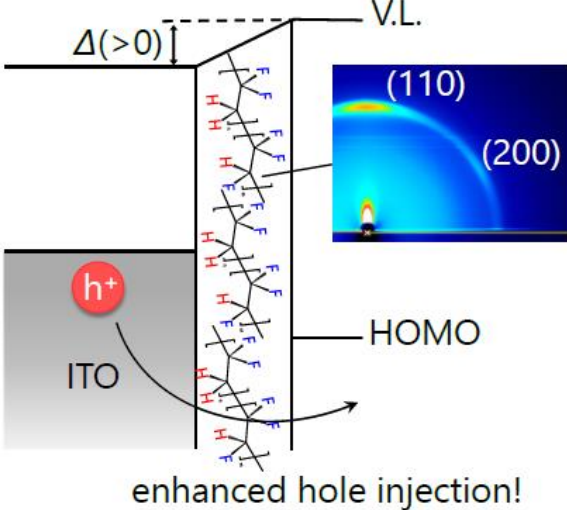
昨年度協力研究において、従来 OLED では成し得なかった幹事電池一本で駆動する超低電圧 OLED の開発に成功していた。本年度の継続研究において、当該 OLED の駆動メカニズムである励起子拡散長の解明や、励起子分布に関する知見を得ることに成功した。分子研平本 G の所有する低湿度環境下でのデバイス作製装置にて作製した OLED デバイスを、申請者によりデバイス性能評価することで研究を遂行した。これにより、ドナー/アクセプター界面から 10nm 近傍に三重項励起子が 90%以上集中していることを見出した。これは今後の低電圧 OLED におけるデバイス設計指針を示す非常に重要な知見となった。これらの成果は以下に掲載済み。

Spatial distribution of triplet excitons formed from charge transfer states at donor/acceptor interface, Seiichiro Izawa, Masahiro Morimoto, Shigeki Naka, Masahiro Hiramoto, J. Mater. Chem. A, 10 (2022) 19935–19940.

得られた研究成果 (1200 字程度以内)  
継続申請の予定がある場合は今後の研究計画についても簡潔に記述してください。



次に低電圧 OLED へ向けた取り組みとして、電極界面に極薄ダイポール層を形成することで低電圧駆動可能な OLED デバイスを開発した。申請者によりダイポール層を形成したのち、電極表面における仕事関数やダイポール層の膜厚といった表面物性を分子研平本 G 所有の表面物性評価装置にて評価・検証した。電極表面修飾した電極表面の仕事関数は 0.2 eV 程度増加していた。ダイポール層の薄膜構造解析によると、アニール処理により結晶構造や分子配向が変化しており、その結果として分極量および電極仕事関数への変化に繋がった。

	<p>またこれらの表面物性結果と、OLED デバイスの駆動電圧には相関関係が得られた。これらの成果は以下にて査読中。</p> <p>Hole injection characteristics and annealing temperature dependence for organic light-emitting diodes using spontaneous polarization, Ryosuke Fukazawa, Yoshiki Maegawa, Masahiro Morimoto, Ryosuke Matsubara, Atsushi Kubono and Shigeki Naka, Phys. Status Solidi A, under review.</p> 
その他	

注1. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

注2. 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所共同利用研究として実施した旨を謝辞に記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。

(謝辞記載のお願い) <https://www.ims.ac.jp/guide/shaji.html>

## PAPER



Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 19935

# Spatial distribution of triplet excitons formed from charge transfer states at the donor/acceptor interface†

Seiichiro Izawa,<sup>a</sup> Masahiro Morimoto,<sup>b</sup> Shigeki Naka<sup>c</sup> and Masahiro Hiramoto<sup>d</sup>

Triplet exciton formation at an organic semiconductor interface plays a crucial role in photophysical processes in electronic devices, such as organic light-emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaics, and in optical functions, such as photon upconversion (PUC) based on triplet–triplet annihilation (TTA), which produces a photon with high energy combining two photons with low energy. Herein, we report the spatial distribution of the triplet exciton generated after charge recombination at the organic semiconductor interface. The triplet exciton distribution is assessed by examining the variation in TTA emission when the triplet quencher is doped near the interface in the OLED and PUC systems. The obtained result indicates that 90% of the triplet excitons are confined to less than 10 nm from the donor/acceptor interface, where charge recombination occurs and a charge transfer state forms, which is a precursor of the triplet exciton. The confinement of triplet excitons leads to efficient TTA emission, whose efficiency is triplet concentration-dependent, in OLED and PUC systems utilizing the mechanism of interfacial triplet formation.

Received 16th March 2022  
Accepted 31st May 2022

DOI: 10.1039/d2ta02068h

rsc.li/materials-a

<sup>a</sup>Institute for Molecular Science, 5-1 Higashiyama, Myodaiji, Okazaki 444-8787, Aichi, Japan. E-mail: izawa@ims.ac.jp

<sup>b</sup>The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), 5-1 Higashiyama, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8787, Japan

<sup>c</sup>Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

<sup>d</sup>Academic Assembly Faculty of Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan. E-mail: morimoto@eng.u-toyama.ac.jp

† Electronic supplementary information (ESI) available. See <https://doi.org/10.1039/d2ta02068h>



*Seiichiro Izawa has been working as an assistant professor at the Institute for Molecular Science, Japan, since 2016. He received his PhD from the University of Tokyo in 2015 and worked at RIKEN in Japan and University of California, Santa Barbara as a postdoctoral fellow from Japan Society for the Promotion of Science. His research interests include controlling optoelectronic properties at the organic semiconductor interface for application of organic photovoltaics, light-emitting diodes and photon upconversion.*

## Introduction

The spin statistics rule states that 75% of the excitons formed after free charge recombination are spin triplets.<sup>1</sup> The triplet excited state is generally dark because the transition to the ground state is spin-forbidden. Therefore, ensuring that triplet excitons emit light is an important research target for realizing efficient organic light-emitting diodes (OLEDs). This subject is solved by developing thermally activated delayed fluorescent materials that convert triplet excitons to singlets<sup>2</sup> and phosphorescent materials that have large spin–orbit coupling, which enables emission from a triplet state.<sup>3</sup> Recently, triplet excitons have been recognized for their crucial role in the charge recombination of organic photovoltaics (OPVs).<sup>4,5</sup> A triplet exciton forms after bimolecular charge recombination through an intermediate charge transfer (CT) state at the donor/acceptor (D/A) interface. The formation of the triplet exciton after charge recombination is supposed to be the main cause of non-radiative recombination loss,<sup>5</sup> which is the main problem that causes a large energy loss in the open-circuit voltage in OPVs, leading to a lower power conversion efficiency of OPVs than that of perovskite, crystalline-silicon, and GaAs PVs.<sup>6,7</sup> To enhance the performance of organic electronic devices, such as OLEDs and OPVs, it is important to clearly define the behavior of triplet exciton formation after charge recombination.

Recently, we have leveraged the triplet exciton formation resulting in the CT state after charge recombination at the D/A interface to construct an efficient photon upconversion (PUC)

system in the solid state.<sup>8</sup> PUC is a process in which a material increases the energy of the incident photons, resulting in the emission of photons with higher energies.<sup>9</sup> PUC in the solid state has attracted much attention because of its potential applications in solar cells, photocatalysis, and photodynamic therapy in living organisms.<sup>10,11</sup> However, the external quantum efficiency (EQE) of a conventional PUC system based on intersystem crossing, namely triplet formation by the heavy-atom effect in a molecule, is as low as 0.024% in the solid state.<sup>12</sup> The PUC emission in our system occurs after triplet-triplet annihilation (TTA) that originates from triplet formation through photo-excited singlet separation and free charge recombination at the interface of the D/A bilayer film. As a result, a solid-state PUC from the near-infrared to the visible light region on flexible organic thin films without using heavy atoms is achieved with an external efficiency that is two orders of magnitude higher than those demonstrated in conventional systems based on intersystem crossing in a sensitizer molecule containing a heavy atom.<sup>8,12</sup> The concept of PUC at the D/A interface has been expanded to develop efficient OLEDs operated at extremely small driving voltages.<sup>13</sup> Electroluminescence (EL) emission in the OLED occurs through the formation of a charge transfer state with a spin triplet ( $CT_3$ ) originating from injected charges, followed by TTA.<sup>13–15</sup> This is a current-excited UC process in the OLED device, while PUC is a photo-excited process. The OLED was realized to emit light with a wavelength of 608 nm (2.04 eV) at a luminance of 177  $\text{cd m}^{-2}$  and is operable with a 1.5 V battery, which, to the best of our knowledge, is the lowest OLED operating voltage reported to date.<sup>13</sup> In the PUC and OLED devices, we suppose that the motility of the triplet excitons formed from the CT state plays a crucial role in efficient TTA emission. To enhance the efficiency of such photophysical processes, the real spatial distribution of triplet excitons near the D/A interface should be clarified.

In this study, the spatial distribution of triplet excitons formed from the CT state at the D/A interface was elaborated on by analyzing the EL emission in an OLED device and PUC emission on a bilayer thin film. A phosphorescent material was doped near the D/A interface, which served as a trap for the triplet excitons. The trap dopant quenched the TTA emission released from the host material and emitted phosphorescence instead. The relationship between the thickness of the doped layer and the variation in the emission intensities directly demonstrates the spatial distribution of the triplet excitons near the D/A interface.

## Results and discussion

In this study, we utilized a D/A-type OLED device based on rubrene and *N,N'*-di-*n*-octyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) (Fig. 1a), which has been reported as an efficient OLED with an extremely low driving voltage in the literature,<sup>13</sup> to investigate the spatial distribution of the triplet excitons near the D/A interface. The emission scheme of the OLED, which is illustrated in Fig. 1b, is described as follows:  $CT_3$  forms after the charge recombination of injected charges at the D/A interface. Then, the energy of the  $CT_3$  state is transferred to  $T_1$  of rubrene. Later, the fluorescence of rubrene is observed through TTA. In this study, copper(II) phthalocyanine (CuPc) was doped inside the rubrene layer as the triplet trap. CuPc emits phosphorescence at approximately 1100 nm (1.12 eV),<sup>16,17</sup> which is slightly less than the  $T_1$  energy of rubrene (1.14 eV).<sup>18</sup> Therefore, Dexter energy transfer from rubrene  $T_1$  to CuPc  $T_1$  is possible. The PUC system utilizes 3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-dichloro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophene (ITIC-Cl; Fig. 1a), which is a famous non-fullerene acceptor in the OPV field,<sup>19</sup> instead of PTCDI in the OLED device. ITIC-Cl can absorb near infrared (NIR) light, and the rubrene/ITIC-Cl bilayer can efficiently convert NIR light to yellow light with a high EQE of 1.29%.<sup>8</sup> The mechanism of the PUC is based on the same CT-TTA emission as that used in the OLED device. Free charges in the PUC system are generated through photoexcitation in ITIC-Cl and charge separation at the D/A interface.

The structure of the OLED device is presented in Fig. 2a. The triplet trap: CuPc was doped in the rubrene layer near the D/A interface. The doping concentration of CuPc was set to 1 vol% because the efficiency of the CuPc emission reached a maximum under this condition.<sup>16</sup> Atomic force microscopy images for undoped and CuPc-doped rubrene films are presented in Fig. S1.† The surfaces of both films were very smooth, excluding the possibility of the morphological change by the CuPc-doping. The thicknesses of the CuPc-doped layers were 5, 10, 25, 50, and 100 nm, while the total thickness of the doped layer plus the pristine rubrene layer was kept constant at 110 nm because we wanted to compare the doping effect near the D/A interface without changing the device conditions such as an optical interference effect. 110 nm is sufficiently thicker than the typical triplet exciton diffusion length in amorphous films of organic semiconductors.<sup>20</sup> Fig. 2b shows the luminance ( $L$ )–



Fig. 1 (a) Chemical structures of rubrene, PTCDI, ITIC-Cl and CuPc. (b) The energy levels of excited states and schematic of the energy transfer inside the device.

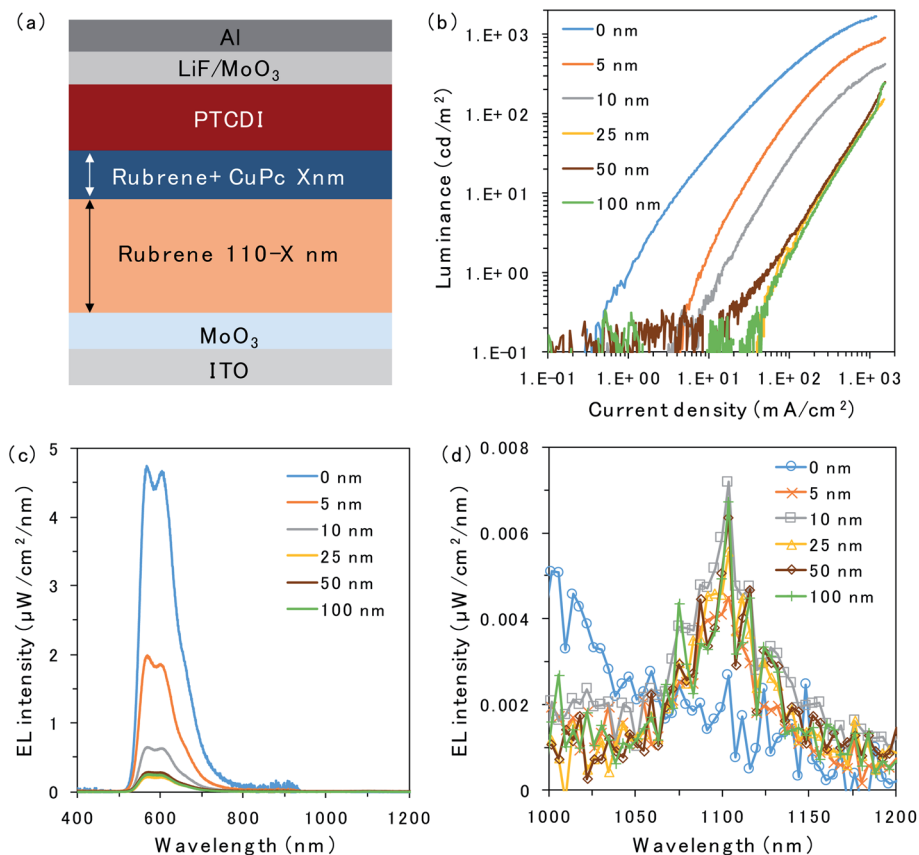


Fig. 2 (a) Schematic of the device with the CuPc-doped rubrene layer at the D/A interface. (b)  $L$ - $J$  curves and (c and d) EL emission spectra with a constant current flow ( $1000 \text{ mA cm}^{-2}$ ) for the devices with 0 nm (blue), 5 nm (orange), 10 nm (grey), 25 nm (yellow), 50 nm (brown), and 100 nm (green) of CuPc-doped rubrene layers at the D/A interface.

current density ( $J$ ) characteristics of the prepared OLED devices. Luminance is based on the spectral sensitivity of the human eye; therefore, it is insensitive to NIR emission released from CuPc. The luminance value reflects only the emission intensity from the fluorescence of rubrene in the visible region. The luminance value drastically decreases with an increasing thickness of the CuPc-doped layer. This is because CuPc traps triplet excitons in the rubrene layer and quenches TTA emission from the rubrene host. The luminance value does not decrease any further with CuPc-doped layer thickness higher than 25 nm. The same trend was observed in the spectral intensity of the rubrene emission presented in Fig. 2c. The rubrene emission at 565 nm decreases with an increase in the CuPc-doped layer thickness up to 25 nm. These results suggest that triplet excitons were mainly distributed in the region below 25 nm near the D/A interface. Instead of quenching the TTA emission from rubrene by CuPc doping, the CuPc emission appears at 1100 nm in Fig. 2d. This result indicates that triplet energy is transferred from rubrene to CuPc. The intensity of CuPc emission is increased for thicker devices compared to a device with a 5 nm doped layer, despite the CuPc emission being very small. The reason for the weak CuPc emission is its very low EQE of EL, reported as  $\sim 10^{-3}\%$ .<sup>16</sup> The change in the rubrene emission intensity owing to CuPc doping near the D/A interface was also

investigated in the rubrene/ITIC-Cl PUC system.<sup>8</sup> The device structure and PUC emission excited with 750 nm LED light are presented in Fig. S2.† As in the case of EL emission, PUC emission from rubrene is gradually quenched by increasing the thickness of the CuPc-doped layer up to 25 nm. This result indicates that triplet excitons generated by light irradiation in the PUC system are distributed in the region below 25 nm near the D/A interface, similar to the triplet excitons generated by the injected current in the OLED device. The triplet exciton distribution is further investigated in OLED devices because the excitation light source in the PUC system disturbs the detection of CuPc emission.

To further investigate triplet exciton diffusion after charge recombination, a pristine rubrene interlayer was inserted between the 50 nm CuPc-doped layer and D/A interface, as shown in Fig. 3a. When the CuPc-doped layer was 10 nm away from the D/A interface, the intensity of the rubrene emission was small, as can be observed in Fig. 3b. Moreover, a small emission peak from CuPc at 1100 nm is observed in Fig. 3c. The rubrene emission recovered in proportion to the distance of the CuPc-doped layer from the interface. The rubrene emission in the device with the CuPc-doped layer 50 nm away from the interface changes only slightly compared to the undoped device. CuPc emission is not observed in the device with a CuPc-

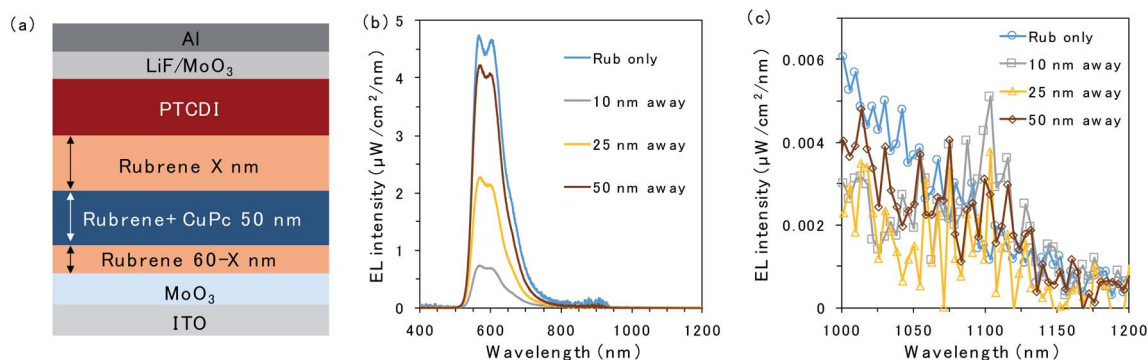


Fig. 3 (a) Schematic of the device with 50 nm of a CuPc-doped rubrene layer away from the D/A interface. (b and c) EL emission spectra with a constant current flow ( $1000 \text{ mA cm}^{-2}$ ) for the devices without CuPc doping (blue) and with 50 nm of a CuPc-doped rubrene layer away from the D/A interface. The thicknesses of rubrene interlayers at the D/A interface are 10 nm (grey), 25 nm (yellow), and 50 nm (brown).

doped rubrene layer 50 nm away from the D/A interface. These results indicate that the quenching effect of the TTA emission of the rubrene host by CuPc is limited if it is away from the interface, and the triplet exciton does not exist in the region 50 nm away from the D/A interface.

To clarify the emission mechanism of the CuPc-doped OLED, transient EL decay was measured using a handmade system composed of a silicon photodiode and transimpedance amplifier (Fig. 4). A square voltage waveform at 100 Hz produced by a function generator was applied to the devices. The decay curve mainly reflects the lifetime of the rubrene emission because the CuPc emission is too weak to affect it. The decay curves detected through the NIR cut filter to eliminate CuPc emission are presented in Fig. S3,<sup>†</sup> depicting curves similar to those presented in Fig. 4. However, the main discussion focuses on the curves measured without the filter to enhance the signal-to-noise ratio. The EL decay curves of the undoped rubrene/PTCDI device and the device with a CuPc-doped rubrene layer 50 nm away from the D/A interface exhibit

only one decay component, slow decay, with EL lifetimes of 3.6 and 3.3  $\mu\text{s}$ , respectively. The slow decay is associated with emission resulting from TTA occurring through triplet exciton diffusion. The decay curves of the two devices are almost identical because CuPc is silent for TTA if it exists sufficiently far from the D/A interface. In contrast, the EL decay curve of the device with 25 nm of the CuPc-doped rubrene layer at the D/A interface exhibits two decay components: prompt decay, with EL lifetimes less than 0.1  $\mu\text{s}$  (which is the detection limit of the instrument), and slow decay, with EL lifetimes of 3.4  $\mu\text{s}$ . The slow decay is attributed to TTA emission, whereas the prompt decay is associated with rubrene emission due to the direct excitation of the  $S_1$  state by injected charges. The amplitude of the fitted exponential reveals that 90% and 10% of the decay are attributed to direct emission by  $S_1$  excitons and TTA, respectively. The results indicate that CuPc near the D/A interface strongly quenches the TTA process.

The energy transfer pathway for the CuPc emission is illustrated in Fig. 1b. We assume that the CuPc emission originates from the Dexter energy transfer of triplet excitons from rubrene to CuPc. Two other possible pathways forming the CuPc triplet, namely, the energy transfer from  $CT_3$  to  $T_1$  of CuPc and that from  $S_1$  of rubrene to  $S_1$  of CuPc and intersystem crossing to  $T_1$  in the CuPc molecule, are excluded for the following reasons. Triplet exciton diffusion is based on Dexter energy transfer, thus requiring a wave function overlap between the two molecules, which means that it can only occur between neighboring molecules.<sup>20</sup> Long-range diffusion of  $T_1$  of CuPc in a 1% doped film is impossible because CuPc molecules do not contact each other in the diluted films. Consequently, CuPc emission is observed even 10 nm away from the interface, which excluded the possibility of the first pathway, namely energy transfer from  $CT_3$  to  $T_1$  of CuPc, because triplet exciton diffusion between CuPc molecules is impossible. The second possibility is that Förster resonance energy transfer (FRET) between singlet excitons is typically in the long range because it is based on dipole-dipole coupling.<sup>20</sup> To confirm the FRET length in the rubrene/PTCDI OLED system, we inserted a rubrene layer with an emissive dopant, namely, tetraphenylidibenzoperiflanthene (DBP), away from the interface (Fig. S4a<sup>†</sup>). The emission spectra of the OLED are presented in Fig. S4b.<sup>†</sup> The DBP emission at

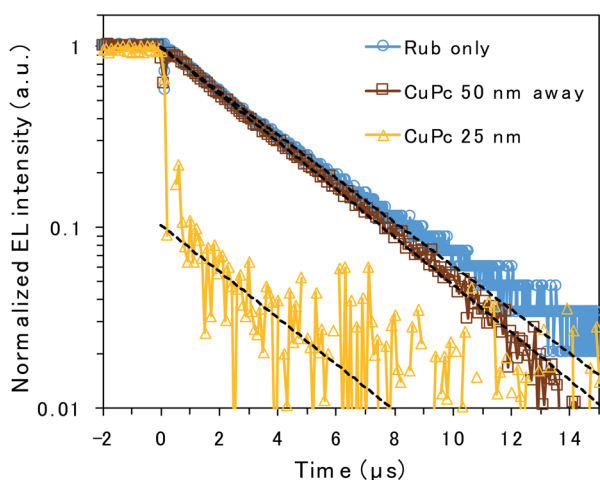


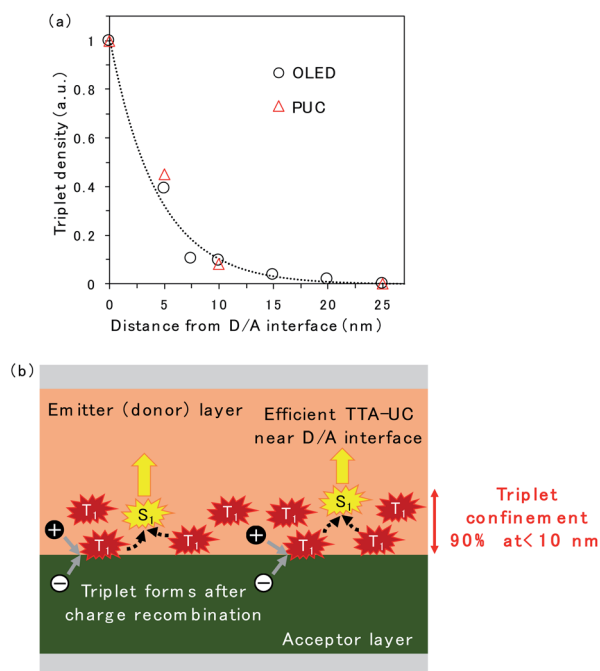
Fig. 4 EL decay for the device without CuPc doping (blue circle), with 50 nm of a CuPc-doped rubrene layer at 50 nm away from the D/A interface (brown square), and with 25 nm of a CuPc-doped layer at the D/A interface (yellow triangle). Voltages of 4.6, 6.0, and 11 V were applied to each device. Curves were fitted to the EL decay using single exponential functions (broken lines).

610 and 665 nm are still observed in the device with the DBP located 100 nm away from the interface, indicating that FRET from rubrene to the energy acceptor occurs even if they are 100 nm apart. The CuPc emission disappears at 50 nm from the interface, excluding the possibility of FRET from  $S_1$  of rubrene to  $S_1$  of CuPc. Accordingly, the decrease in rubrene emission and emergence of CuPc emission originate from the triplet energy transfer from rubrene to CuPc, and the change in those emission intensities reflects the spatial distribution of the triplet exciton in rubrene molecules formed after charge recombination.

The spatial distribution of triplet excitons is plotted in Fig. 5a. The relative triplet density was calculated from the EL intensity change of TTA emission released from rubrene when the CuPc-doped layer was inserted at the D/A interface (Fig. 2c and S5†) instead of CuPc emission because the CuPc emission presented in Fig. 2d is too weak to be discussed quantitatively. The reduction in the EL intensity obtained by inserting the CuPc-doped thin layer is assumed to be quenched by CuPc in the doped region. The relative triplet density was obtained by comparing the EL intensities of the device with 0 and 25 nm CuPc-doped layers, assuming that the entire triplet was quenched when the 25 nm CuPc doped layer was inserted. The reduction in the triplet density as the distance from the D/A interface increases is fitted by an exponential decay function. The triplet exciton diffusion length, which is defined as the

density that becomes  $1/e$ , is 4.4 nm. The spatial distribution of triplet excitons in the ITIC-Cl/rubrene PUC system, calculated based on the intensity change of PUC emission from rubrene in Fig. S2,† is plotted in Fig. 5a. The plots regarding the EL and PUC systems overlap well, indicating that the behavior of triplet excitons does not change if it is generated by current injection from the electrode or light excitation. Macroscopic long-range triplet exciton diffusion at the micrometer scale has been reported in a rubrene single crystal.<sup>21</sup> However, the evaporated rubrene thin films utilized in this study have an amorphous structure, leading to a shorter diffusion length. Note that most triplet excitons are consumed by TTA in the rubrene thin film because of its high TTA efficiency, namely, 31%,<sup>22</sup> when the maximum efficiency of TTA, which is a two-to-one photon conversion process, is defined as 50%, instead of non-radiative decay to the ground state. The fitted exponential decay function reveals that 69% and 90% of the triplet excitons are confined to regions less than 5 nm and 10 nm from the D/A interface, respectively.

A schematic of the TTA emission near the D/A interface is presented in Fig. 5b. The triplet exciton is confined near the D/A interface because it forms at the D/A interface, which has a two-dimensional flat structure. This is one of the reasons why efficient TTA emission could be realized in the OLED and PUC systems utilizing triplet formation through the CT state at the D/A interface. In particular, the PUC at the D/A interface has realized an EQE value two orders of magnitude higher at a smaller excitation light intensity than the conventional PUC system where the triplet exciton forms in a sensitizer molecule, which is dispersed in the entire film, by intersystem crossing.<sup>8,11,12</sup> The triplet exciton distribution in the conventional PUC system can be determined using the typical absorption coefficient of organic semiconductor films, which is  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>23</sup> meaning that 90% of the photons are absorbed in the films with a thickness of 100 nm. 90% of the triplet excitons are confined to less than 10 nm from the D/A interface in our interfacial PUC system, meaning that the triplet density is ten times larger when it is formed at the interface than when it is randomly formed in the entire film by simple absorption and intersystem crossing. Furthermore, the sensitizer molecules in the conventional PUC system are generally dispersed in a polymer matrix approximately a thousand times to prevent the aggregation of the sensitizer, causing non-radiative triplet recombination,<sup>12,24</sup> which leads to a much smaller triplet density in the films. Accordingly, our interfacial PUC system achieves a small saturated excited light intensity, where bimolecular TTA becomes the main decay channel, in the order of several tens of  $\text{mW cm}^{-2}$ ,<sup>8</sup> which is ten to thousand times smaller than that of the typical PUC system in the solid state.<sup>12,24,25</sup>



**Fig. 5** (a) Relative triplet density as a function of distance from the D/A interface. The relative triplet density was calculated according to the intensity change of EL and PUC emission from rubrene when a CuPc-doped layer was inserted at the D/A interface. The black circle represents triplet density in the rubrene/PTCDI OLED device, while the red triangle represents triplet density in the rubrene/ITIC-Cl PUC system. The broken line denotes fitting done using the single exponential regarding the OLED device. (b) Schematic of triplet exciton accumulation after charge recombination near the D/A interface.

## Conclusions

In summary, we have clarified the spatial distribution of triplet excitons formed from the CT state at the rubrene/acceptor interface in an OLED device and PUC system by analyzing the emission change originating from the rubrene host with CuPc

triplet trap molecules. The TTA emission of rubrene was quenched and CuPc emission appeared when CuPc was doped in the region near the D/A interface. The triplet density calculated from the emission change indicates that 90% of the triplet excitons are confined to less than 10 nm from the D/A interface. The confinement is an advantage of triplet generation from the CT state at the D/A interface, which has a two-dimensional flat structure and allows for efficient TTA, whose efficiency is triplet concentration dependent in OLED and PUC systems.

## Author contributions

S. I. and M. M. conceived the idea, directed the project, and wrote the paper. S. I. fabricated the OLED devices and conducted the PUC experiment. M. M. conducted the OLED characterization. S. N. and M. H. supervised the research. S. I. and M. M. contributed equally to the work. All the authors reviewed the manuscript.

## Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

## Acknowledgements

This research was supported in part by JSPS KAKENHI, Grants-in-Aid for Scientific Research (18K14115, 19K04465, 20KK0323, 21H05411, 22K14592), JST PRESTO (JPMJPR2101), Mazda foundation, Konica Minolta Science and Technology Foundation, Kansai Research Foundation for Technology Promotion, Shorai Foundation for Science and Technology, Nanotechnology Platform Program of MEXT (Molecule and Material Synthesis: JPMXP09S21MS0029), and Cooperative Research by Institute for Molecular Science (IMS program 22IMS1210).

## Notes and references

- 1 T. Tsutsui, *MRS Bull.*, 2013, **22**, 39–45.
- 2 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, 2012, **492**, 234–238.
- 3 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, 1998, **395**, 151–154.
- 4 A. Rao, P. C. Chow, S. Gelinas, C. W. Schlenker, C. Z. Li, H. L. Yip, A. K. Jen, D. S. Ginger and R. H. Friend, *Nature*, 2013, **500**, 435–439.
- 5 A. J. Gillett, A. Privitera, R. Dilmurat, A. Karki, D. Qian, A. Pershin, G. Londi, W. K. Myers, J. Lee, J. Yuan, S. J. Ko, M. K. Riede, F. Gao, G. C. Bazan, A. Rao, T. Q. Nguyen, D. Beljonne and R. H. Friend, *Nature*, 2021, **597**, 666–671.
- 6 J. Benduhn, K. Tvingstedt, F. Piersimoni, S. Ullbrich, Y. Fan, M. Tropiano, K. A. McGarry, O. Zeika, M. K. Riede, C. J. Douglas, S. Barlow, S. R. Marder, D. Neher, D. Spoltore and K. Vandewal, *Nat. Energy*, 2017, **2**, 17053.
- 7 J. Yao, T. Kirchartz, M. S. Vezie, M. A. Faist, W. Gong, Z. He, H. Wu, J. Troughton, T. Watson, D. Bryant and J. Nelson, *Phys. Rev. Appl.*, 2015, **4**, 014020.
- 8 S. Izawa and M. Hiramoto, *Nat. Photonics*, 2021, **15**, 895–900.
- 9 J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun and F. Li, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 395–465.
- 10 B. Joarder, N. Yanai and N. Kimizuka, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 4613–4624.
- 11 V. Gray, K. Moth-Poulsen, B. Albinsson and M. Abrahamsson, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **362**, 54–71.
- 12 T. A. Lin, C. F. Perkinson and M. A. Baldo, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, e1908175.
- 13 S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka and M. Hiramoto, *Adv. Opt. Mater.*, 2022, **10**, 2101710.
- 14 A. K. Pandey, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 7787.
- 15 S. Engmann, A. J. Barito, E. G. Bittle, N. C. Giebink, L. J. Richter and D. J. Gundlach, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 227.
- 16 R. Nagata, H. Nakanotani and C. Adachi, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1604265.
- 17 J. R. Tritsch, W. L. Chan, X. Wu, N. R. Monahan and X. Y. Zhu, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2679.
- 18 Z. Huang, D. E. Simpson, M. Mahboub, X. Li and M. L. Tang, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 4101–4104.
- 19 H. Zhang, H. Yao, J. Hou, J. Zhu, J. Zhang, W. Li, R. Yu, B. Gao, S. Zhang and J. Hou, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, e1800613.
- 20 O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom and T. Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1867–1888.
- 21 H. Najafav, B. Lee, Q. Zhou, L. C. Feldman and V. Podzorov, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 938–943.
- 22 D. Di, L. Yang, J. M. Richter, L. Meraldi, R. M. Altamimi, A. Y. Alyamani, D. Credgington, K. P. Musselman, J. L. MacManus-Driscoll and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1605987.
- 23 C. Dyer-Smith, J. Nelson and Y. Li, in *McEvoy's Handbook of Photovoltaics*, ed. S. A. Kalogirou, Academic Press, 3rd edn, 2018.
- 24 T. Ogawa, M. Hosoyamada, B. Yurash, T. Q. Nguyen, N. Yanai and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8788–8796.
- 25 S. Amemori, Y. Sasaki, N. Yanai and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 8702–8705.

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-07		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 小野 克彦 <b>所属機関 (Institute)</b> 名古屋工業大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 0527355407	<b>部局 (Department)</b> 大学院工学研究科工学専攻 <b>FAX (FAX no.)</b> 0527355442	<b>職 (Job Title)</b> 准教授 <b>E-Mail</b> ono.katsuhiko@nitech.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1211
3. 研究課題名	有機ホウ素化合物による非フラーレン n 型半導体の開発と太陽電池の作製評価
4. 所内対応者(敬称略)	平本 昌宏
5. 共同利用研究者(敬称略)	小林 寛法：名古屋工業大学大学院工学研究科 大学院生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	有機薄膜太陽電池の研究において、非フラーレン n 型半導体の開発が注目されている。我々は、有機ホウ素化合物の電子親和性に着目し、新たな材料設計に基づく新規材料の研究開発を行った。本研究では、これらについて有機薄膜太陽電池を作製し、新規材料の光電変換特性を評価した。その結果、有機ホウ素化合物の末端構造をわずかに変えると、p型半導体から n 型半導体へと特性が切り替わることを発見し、その原因について調査した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>1. 導入</p> <p>有機薄膜太陽電池の研究分野において、非フラーレン n 型半導体の開発が注目されている。我々は、有機ホウ素化合物の電子親和性に着目し、新たな材料設計に基づく新規材料1と2の研究開発を行った。本研究では、これらについて有機薄膜太陽電池を作製し、新規材料の光電変換特性を評価した。</p> <p>2. 実験</p> <p>【素子作製】有機薄膜太陽電池の構成としてITO/PEIE/活性層/MoO<sub>3</sub>/Agを採用し、活性層にホウ素化合物(1,2)と導電性ポリマー (PTB7-Th)、もしくはフラーレン誘導体 (PC61BM) のブレンド膜を作製した。素子はグローブボックス内で製造し、以下の測定を行った。</p> <p>【太陽電池評価】</p> <p>(1) 光電変換効率 (PCE) を調べるため、ソーラーシミュレータを使用して電流電圧特性を測定した。</p> <p>(2) 電流応答の詳細を調べるため、外部量子効率 (EQE) スペクトル測定装置を用いて波長に対する変換効率を測定した。</p> <p>3. 結果と考察</p> <p>太陽電池特性を表1に示す。p型半導体のPTB7-Thと組み合わせた素子1と2を比較すると素子1で値が高く、ホウ素化合物1がn型半導体として作用していることが示された。一方、n型半導体のPC61BMと組み合わせた素子3と4を比較すると素子4で値が高く、ホウ素化合物2はp型半導体として機能していることが示された。</p> <p>表1. ホウ素化合物を活性層に用いた太陽電池特性</p> <p>-----</p> <p>素子/活性層/Jsc[mA cm<sup>-2</sup>]/Voc[V]/FF/PCE[%]</p> <p>-----</p> <p>1 /1:PTB7-Th/5.82/0.94/0.38/2.06</p> <p>2 /2:PTB7-Th/2.95/0.91/0.30/0.82</p> <p>3 /1:PC61BM/0.07/0.49/0.35/0.01</p> <p>4 /2:PC61BM/7.76/0.80/0.46/2.85</p> <p>-----</p> <p>素子1のEQEスペクトルは最大値が40%であり、素子4の最大値は60%であった。これらのスペクトルと薄膜の吸収スペクトルを比較すると波長範囲が重なるため、各ホウ素化合物が吸収した光は発電に使用されていることが明らかになった。</p> <p>ホウ素化合物1と2の特性を比較すると、化合物1のHOMO準位が0.3 eV、LUMO準位が0.1 eV低下していた。このエネルギー準位の低下により、化合物1とPC61BMとのマッチングにずれが生じ、化合物1とPTB7-Thとのマッチングがより効果的になったと結論した。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NIOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様子をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。</li> </ul> <p><a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></p>

	<ul style="list-style-type: none"><li>● 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li><li>● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li><li>● 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li></ul>
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-03-31		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 田中 慎一郎 <b>所属機関 (Institute)</b> 大阪大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 0668798491	<b>部局 (Department)</b> 産業科学研究所 <b>FAX (FAX no.)</b> 0668798494	<b>職 (Job Title)</b> 准教授 <b>E-Mail</b> stanaka@sanken.osaka-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1212
3. 研究課題名	Momentum Microscopy装置による3Dフェルミ面計測手法の確立とその応用
4. 所内対応者(敬称略)	松井文彦
5. 共同利用研究者(敬称略)	田中慎一郎 大阪大学産業科学研究所 准教授
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	<p>装置関係：          ・ Momentum Microscope装置の装置出力ファイルの形式を解析し、独自のソフトウェアを開発した。また、3Dフェルミ面を取得するためのソフトも開発している。</p> <p>研究関係：          ・ 遷移金属カルコゲナイドTiSe2のTi2p内殻遷移に伴う運動量分解共鳴光電子分光の研究を行い、世界で初めて原子間相互作用に伴う共鳴光電子放出においてはFano共鳴のq値が負になることを示した。</p>
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>装置開発関連：          Momentum Microscope装置の出力は、SPECS社製の専用解析ソフトウェアで解析するようになっている。これは高機能なものであるが、使い勝手はよくなく、また多量のデータを自動的に処理し解析することなどはできない。また一般的なデータフォーマットへの変換も可能だが、一つ一つ手動で行う必要があり、また形式も自由にできないなどの制限がある。今後この装置を用いてさまざまな計測を行うにおいては、ユーザーが自由に自動処理できる必要がある。このため、出力データの形式を解析し、近年AI関係の標準的な言語となっているPythonを用いた読み取りプログラムを開発した。また、一般的な解析プログラムで読み取って解析できるよう、igor proのバイナリ形式や、h5形式に変換するルーチンを開発し、ユーザー独自の解析を行うための基盤を形成した。さらに、MicroscopyモードでのデータとMomentumモードのデータを自由に行き来できるようなプログラムを開発した。今後は、スピン分析したデータを同様に処理できるようなプログラムを開発する必要があり、そのための分析を開始している。</p> <p>また、光エネルギーをスキャンして取得した大量のデータから3Dフェルミ面を形成するためのソフトを開発しつつある。こちらは3次元空間での点群処理が必要であり、そのための既存のルーチン（Pythonライブラリ）についての情報を取得して比較検討している段階である。今後はこれを自動的に扱い簡便にフェルミ面トモグラフィ研究ができるようにしたい。</p> <p>研究関係：          遷移金属カルコゲナイドTiSe2はCDW転移系の典型例として数多くの研究があるが、か電子帯の素性についての研究は数少ない、そこでTi2p内殻遷移に伴う運動量分解共鳴光電子分光の研究を行い、いままでは（強い根拠もなく仮定されていた）Γ点の素性がSe4p軌道単独であるというモデルが適当ではなく、Ti3d成分も相当含まれていることを示した。また、ほぼSe4p単独からなるバンドがM点の結合エネルギー2eVにあることを、光エネルギー依存性および第一原理計算から示し、そのTi2p吸収端での共鳴がFano共鳴によって説明できることを示した。驚くべきことに、この場合のFanoのq値は負となっている。これは共鳴光電子分光としては、世界で初めての例である。これは原子間相互作用に伴うオーージェ崩壊が共鳴光電子放出に寄与しているためと考えている。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることをご承知ください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"><li>● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li></ul>
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

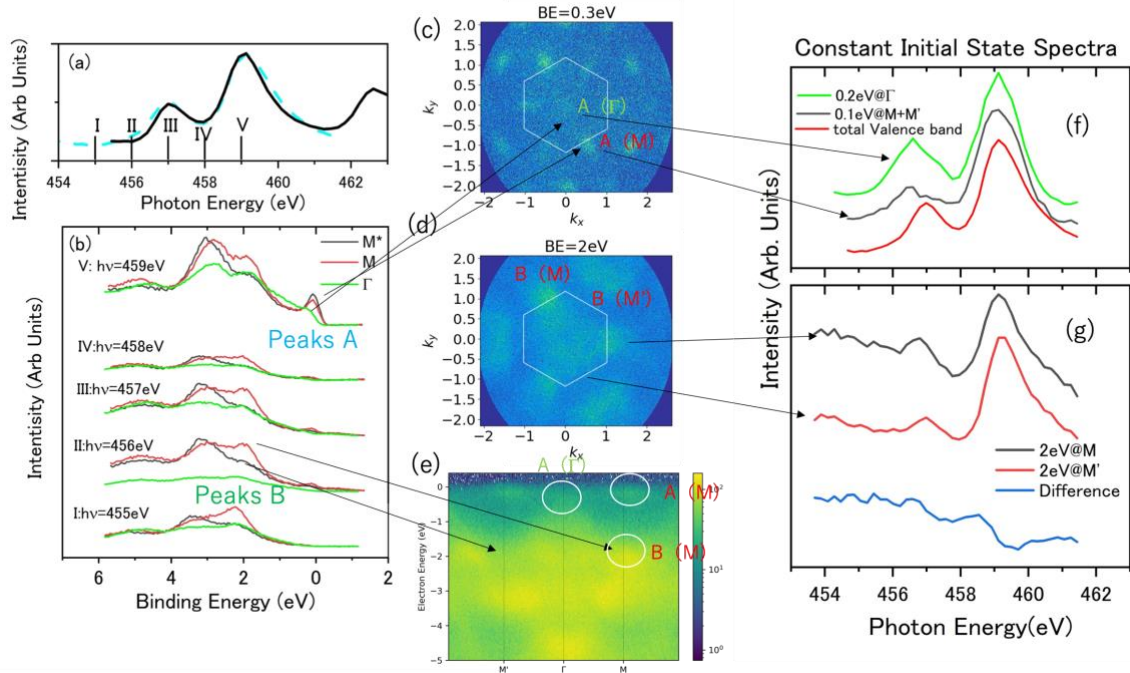
## Momentum-Resolved Resonant Photoemission of TiSe<sub>2</sub>

S. Tanaka<sup>1</sup>, S. Suga<sup>1</sup>, K. Ueno<sup>2</sup>, K. Fukutani<sup>3</sup> and F. Matsui<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Sanken, Osaka University, Ibaraki 567-0047, Japan.*

<sup>2</sup>*Graduate School of Science and Engineering Saitama University, Saitama 338-8570, Japan.*

<sup>3</sup>*UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan.*



Layered material TiSe<sub>2</sub> is one of the Transition-Metal-Dichalcogenide (TMDC), and has extensively studied for decays as a typical system of Charge-Density-Wave (CDW) transition. Although there has been much dispute about what causes CDW transition in TiSe<sub>2</sub>, the most widely accepted scenario holds that excitonic condensation is crucial [1]. In this scenario, the exciton is formed by the charge transfer from the Ti3d-derived conduction band at the M-point to the Se4p-derived valence band at the  $\Gamma$ -point. Resonant photoelectron spectroscopy should be used to analyze the origin of the conduction and valence bands in order to gain a thorough knowledge of the process underlying the CDW transition. In this report, we investigate the momentum-resolved resonant photoelectron spectroscopy on TiSe<sub>2</sub> using the “Momentum Microscope” apparatus recently installed at BL6U in UVSOR-III, IMS[2].

Figure (a) shows a XAS spectrum of TiSe<sub>2</sub> at the Ti-L<sub>3</sub> edge. At indicated photon energies as I-V, the ARPES EDC spectra are taken and shown in Fig (b); where the  $\Gamma$ , M and M\* points in the k-space are compared. The peaks A near the Fermi level are shown in the photoelectron intensity maps in Figs. (c and e), and the peaks B at the binding energy of 2eV is shown in that in Figs (d and e). While the peaks A intensities are nearly equivalent between M and M\*,

the peaks B are drastically different. Constant Initial state spectra (CIS), which is the photoelectron intensity of the specific band as a function of the photon energy, are shown in Figs (f) for peaks A and (g) for peaks B. CIS spectra for peaks A are similar to the Ti2p→Ti3d XAS spectrum taken with the total valence electron emission (BE<5eV) except one strong peak which is red-shifted in the photon energy by 0.6eV at the absorption edge. This may be attributed to the surface/defect sites. The similarity between M and  $\Gamma$  points suggests that the similarity in the origin of the band, i.e., Ti3d component significantly contributes to the valence band at  $\Gamma$ , which is contradictory to the simple picture that valence band is derived only from Se4p. This is confirmed by the DFT calculation that we made (not shown here).

The CIS spectrum of peak B depicts more interesting story about the Fano-resonance due to the interatomic interaction, since the peak B is derived from predominantly from the Se4p orbital.

### References:

- [1] S. Chen, “On the nature of charge density of waves, superconductivity and their interplay in 1T-TiSe<sub>2</sub>”, Springer Theses, 2019.
- [2] F. Matsui et al. J. Phys. Soc. Jpn. **90**, (2021) 124710.

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内

■ 問い合わせ  
大学共同利用機関法人 自然科学研究機構  
岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係  
email:r7133@orion.ac.jp

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-05-09		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 三石 郁之 <b>所属機関 (Institute)</b> 名古屋大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 052-788-6194	<b>部局 (Department)</b> 大学院理学研究科 <b>FAX (FAX no.)</b> 052-789-2919	<b>職 (Job Title)</b> 講師 <b>E-Mail</b> mitsuishi@u.phys.nagoya-u.ac.jp
1. 種別	協力研究		
2. 課題番号	23IMS1203		
3. 研究課題名	超薄膜グラフェンを用いた独自の高効率電子収量用液体セルの開発		
4. 所内対応者(敬称略)	田中 清尚		
5. 共同利用研究者(敬称略)	柏倉 一斗：名古屋大学大学院理学研究科 大学院生 丹羽 由実：名古屋大学大学院理学研究科 技術補佐員		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	グラフェン超薄膜を用いた透過率測定を実施し、1, 5 層グラフェンサンプルに対し、紫外線領域を含む 35-500 eV までの透過率データの取得に成功した。結果、系統誤差が最大で +/-5% となるものの、期待通りの非常に高い透過率 >90% (吸収端構造を除く) が両サンプルに対して確認できた。		
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	高効率化を目指した超薄膜グラフェン電子収量用液体セルの開発に向け、本年度は紫外線から X 線帯域の透過率測定を実施した。まず、我々はパターンングが施された石英基板上に転写した 1 (直径 10 $\mu\text{m}$ の自立膜), 5 (直径 100 / 300 $\mu\text{m}$ の自立膜) 層グラフェンサンプルを用意し、BL4B, BL4U の二つのビームラインを駆使し、広帯域透過率取得を目指した。これらのサンプルは機械強度が大きく異なり、開口面積と電子透過率のトレードオフとなりうるため、その比較参考データとして二種類を用意した。BL4B では 5 層グラフェンに対し 5 eV ピッチで 30-250 eV 帯域を測定し、>90% の非常に高い透過率を確認した。系統誤差は主に再現性測定から +/-5% であった。このビームラインでは光子統計の観点から機械強度が大きく大口径サンプルの製作が可能であった 5 層グラフェンのみのサンプルの測定であり、BL4U での 100-250 eV 帯域の測定データとの整合性確認もできている。また BL4U では 1, 5 層の両サンプルでの測定を実施し、測定データは吸収端構造を除き 100-500 eV を 40 eV ピッチとした。なお、FZP によるコリメート光に対する基板表面でのケラレ効果を避けるため、基板は片側テーパ角 30° の構造を有する。結果、吸収端構造を除き >92% の非常に高い透過率を確認している。系統誤差は +/-3% であり、この測定精度の範囲では 1, 5 層間に有意な透過率の差異は見られなかった。また吸収端近傍 (280-300 eV) でも >85% の高い値を示した。ただし、この帯域でも両サンプル間で有意な差は見られず、PMMA の残渣の影響も含め、現在原因解明中である。これらの結果は現在投稿論文としてまとめており (Kashiwakura, Mitsuishi et al., in prep.)、高効率化を目指した大口径サンプル製作の実現に向けたアイデアも現在特許準備中であり、5 月に出願予定である (三石他)。 なお、FY2023 はいよいよ試作電子収量用試作サンプルを製作し、グラフェンを搭載し、光電子の検出を目指した実験を進めていく予定である。		
8. その他			
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの下承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ず Acknowledgement に謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li> </ul>		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-27		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 皆川 真規 <b>所属機関 (Institute)</b> 山形大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 0238263470	<b>部局 (Department)</b> 工学部 <b>FAX (FAX no.)</b>	<b>職 (Job Title)</b> 助教 <b>E-Mail</b> minakawa@yz.yamagata-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1214
3. 研究課題名	ジスルフィド(S-S)結合の触媒的開裂と再構築による非対称ジスルフィドの合成
4. 所内対応者(敬称略)	魚住 泰広
5. 共同利用研究者(敬称略)	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	ジアリールジスルフィドとアリールチオールを用い、触媒的硫黄-硫黄(S-S)結合の開裂と再構築による非対称ジスルフィドの合成について研究を行なった。様々な触媒反応条件を用いて bis(4-chlorophenyl)disulfide と 4-methylbenzenethiol の反応条件を検討した結果、塩化鉄(II)四水和物(FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O)を用いた場合、非対称ジスルフィドが44%収率で生成した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>Bis(4-chlorophenyl)disulfide と 4-methylbenzenethiol を用いた触媒的硫黄-硫黄(S-S)結合の開裂と再構築による非対称ジスルフィドの合成は、触媒検討の結果、触媒として酢酸鉄(II) Fe(OAc)<sub>2</sub> を用いた場合、22%の収率で目的とした非対称ジスルフィド(4-chlorophenyl 4-methylphenyldisulfide)が生成した。同様の反応系において、触媒を用いない場合、この非対称ジスルフィドの生成は4%であった。様々な鉄触媒を検討した結果、非対称ジスルフィドの収率は塩化鉄(II)四水和物(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)を用いた場合、44%収率まで上昇した。</p> <p>この結果を踏まえ、塩化鉄(II)四水和物(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)を触媒とし、様々なジスルフィド類とチオール類を用いた非対称ジスルフィド類の合成を試みた。</p> <p>その結果、塩化鉄(II)四水和物(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)を触媒として用いた触媒反応条件において、bis(4-nitrophenyl)disulfide と 4-methylbenzenethiol から 4-nitrophenyl 4-methylphenyldisulfide を 30%単離収率で得た。同様の触媒反応条件下、bis(4-hydroxyphenyl)disulfide と 4-methylbenzenethiol から 4-[(4-methylphenyl)-dithio]phenol を 21%単離収率、bis(4-methylphenyl)disulfide と 4-methoxy-benzenethiol から 4-methoxyphenyl 4-methylphenyl disulfide を 32%収率で得た。また 2,2'-dipyridyl disulfide と 4-methylbenzenethiol から、2-[(4-methylphenyl)-dithio]pyridine を 32%単離収率、および 2,2'-dipyridyl disulfide と 4-chlorobenzenethiol から 2-[(4-chlorophenyl)-dithio]pyridine を 35%単離収率で得ることができた。</p> <p>同様の触媒反応条件下、bis(4-methylphenyl)disulfide と L-cysteine methyl ester の反応は、13%収率で対応する非対称ジスルフィドを単離することができた。L-cysteine を用いたジスルフィドとの触媒的非対称ジスルフィド合成については特に検討の余地が多いため、今後も検討していきたい。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを承得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ず Acknowledgement に謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li> </ul>
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-26		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 稲垣 泰一 <b>所属機関 (Institute)</b> 慶應義塾大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 0455661710	<b>部局 (Department)</b> 理工学部 <b>FAX (FAX no.)</b> 0455661697	<b>職 (Job Title)</b> 助教 <b>E-Mail</b> inagaki@chem.keio.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1215
3. 研究課題名	高次非線形分光計算による界面水物性の分子論的解析
4. 所内対応者(敬称略)	斉藤 真司
5. 共同利用研究者(敬称略)	近藤 真岬：慶應義塾大学 理工学部 学部学生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	異方的な界面環境における水分子の分子間ダイナミクスを調べる目的のもと、グラフェン基板上的薄膜水および水滴を対象として分子動力学シミュレーションに基づくラマン分光計算を行いました。特に、界面水とバルク水のラマンスペクトルを比較することにより、異方的環境が分子間振動運動および緩和ダイナミクスに与える影響を調べました。併せて、ラマン分光に対する水滴（有限系）の構造ゆらぎの効果についても解析しました。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>本研究では、分子動力学シミュレーションに基づいて計算された低波数ラマン分光スペクトルから、グラフェン上の水（薄膜水および水滴）の分子間振動・緩和ダイナミクスを調べました。計算された界面系の分子間振動に関するラマンスペクトルはバルク系のスペクトルに比べて、900 cm<sup>-1</sup>のライブラーションピークが弱くなる一方、250 cm<sup>-1</sup>の分子間水素結合伸縮のピークは強くなることがわかりました。詳細な解析の結果、これらの強度の変化は、界面環境にいる水分子が低い水素結合配位数を持つために、その配向変化の運動が緩くなった結果であることが明らかとなりました。ライブラーションに関連する600-800 cm<sup>-1</sup>においても強度の増加が見られましたが、こちらは、異方的な界面環境による分子運動の変化ではなく、界面で配向秩序化された分子が大きな分極率の揺らぎを持つためであると解釈されました。</p> <p>また、緩和ダイナミクスにおいても界面水とバルク水において違いが見られました。特に、遅い集団分極率緩和が水滴において見られました。この遅延は、水滴構造の大域的な揺らぎによって起こる、誘起分極率の異なる分子間の間の相関に起因していることが明らかとなりました。この分子論的描像は、大域的な構造揺らぎを有する有限系、かつ誘起分極率が顕著な寄与を示すラマン分光で見られる特徴であると考えられます。</p> <p>さらに、薄膜水と水滴のラマンスペクトルの方向異方性を解析しました。上述した900 cm<sup>-1</sup>のライブラーションのピークの方向異方性は小さいのに対して、250 cm<sup>-1</sup>と600-800 cm<sup>-1</sup>のピークには明確な方向異方性が見られました。つまり、250 cm<sup>-1</sup>のピークの増加はグラフェン面に対して平行な成分に起因する一方、600-800 cm<sup>-1</sup>のピーク変化は垂直成分によって生じていることがわかりました。詳細な解析の結果、これらの異方性は界面において配向秩序化された水分子によって形成される二次元水素結合ネットワークによるものだと示されました。また、集団分極率緩和においても方向異方性は見られ、その緩和時間の違いは水滴の濡れ性に関連していることが示唆されました。</p> <p>以上のように、本研究は界面水の分子間振動・緩和ダイナミクス、特にその異方性と有限効果、を明らかにし、それが低波数ラマン分光によって解析可能であることを示しました。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。  <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li> </ul>
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係

	mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
--	---

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-07		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 中村 和裕 <b>所属機関 (Institute)</b> 群馬大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 0272208943	<b>部局 (Department)</b> 大学院保健学研究科 <b>FAX (FAX no.)</b>	<b>職 (Job Title)</b> 教授 <b>E-Mail</b> knakamur@gunma-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1216
3. 研究課題名	ポリグルタミン病原因遺伝子のリピート関連性非ATG依存性翻訳産物へのレーザー照射後の凝集解離の分子シミュレーション
4. 所内対応者(敬称略)	奥村久士
5. 共同利用研究者(敬称略)	中村 和裕：群馬大学大学院保健学研究科 教授
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	ポリグルタミン病関連のポリアラニン凝集体解離には他凝集体に対する効果的なレーザーのパルス数を上回るパルスの照射が必要なこと、水分子の存在が再凝集阻止に必要なことをスーパーコンピューターによる分子シミュレーションを駆使して見出した。また、実験結果でもポリアラニン解離が見られた。また、ポリロイシン凝集体に対してレーザーを照射したところ、凝集が解離した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>ポリグルタミン病は運動障害等を示し、根治療法が未だ存在しない神経変性疾患である。原因タンパク内のグルタミンの反復回数が増えることにより、原因タンパクが神経細胞内で凝集し、細胞に対して毒性を発揮し、神経機能異常、神経細胞死を引き起こす。したがって、何らかの方法で凝集を解離することは理論上ポリグルタミン病の治療に結びつく。我々は過去にポリグルタミン凝集体に対して、赤外自由電子レーザーを照射した結果、凝集が解離したという知見を得た。つまり、赤外自由電子レーザーはポリグルタミン病の治療法開発に結びつく可能性のある手法であるが、以下の理由からポリグルタミン凝集体のみを標的とする治療法は十分ではない可能性がある。</p> <p>一般的に遺伝子内に長い繰り返し配列が存在するとき、開始コドンを見逃して翻訳が開始されることがあり、それをrepeat-associated non-ATG翻訳（RAN翻訳）という。RAN翻訳がポリグルタミン病に属する複数の疾患の原因遺伝子に起こりうることで近年報告された。RAN翻訳がポリグルタミン病の原因遺伝子で見られた場合、グルタミン以外のアミノ酸である、ポリロイシン、ポリアラニン、ポリセリン、ポリシステインの反復配列も産生される。実際にハンチントン病の剖検脳において、ポリロイシン、ポリアラニン、ポリセリン、ポリシステインというRAN産物凝集体の存在が確認された。つまり、治療戦略を考えた時、ポリグルタミン凝集体のみを標的とするのでは不十分で、RAN産物凝集体解離も行う必要がある可能性がある。したがって、RAN産物凝集体に対する赤外自由電子レーザーによる解離効果を実験と計算により調べることを目的とした。RAN産物の中でアラニン凝集体に関しては、計算結果の一部を昨年の報告書で報告した。スーパーコンピューターによる分子シミュレーションの結果、6ミクロンの波長のレーザーが凝集体を破壊し、モノマーが産生された。今年度の計算結果として、ポリアラニン解離には他凝集体に対する効果的なレーザーのパルス数を上回るパルスの照射が必要なこと、水分子の存在が再凝集阻止に必要なことを見出した。また、実験結果を追加した。13個のアラニンが連続した配列を持つペプチドを37度でインキュベーションして水存在下で凝集させ、それに6ミクロンの波長のレーザーを照射したところ、解離が見られることがわかった。つまり、計算、実験両方でポリアラニン解離が見られた。</p> <p>また、他のRAN産物として、ポリロイシン凝集体に対するレーザー照射の効果を実験的に調べた。13個のロイシンが連続した配列を持つペプチドは水に入れてただで強く凝集する。それに対してレーザーを照射したところ、凝集が解離した。ポリロイシン凝集体は培養細胞およびマウス脳に対して毒性を持つが、照射後のポリロイシンでは毒性が軽減した。</p> <p>次年度はポリロイシン凝集体に対するレーザー照射の効果分子シミュレーションで調べる予定である。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの下承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームペー</li> </ul>

	<p>ジより記入例をご確認ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></p> <ul style="list-style-type: none"><li>● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li></ul>
担当係	<p>自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133</p>

## 分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-25		
報告者	<b>氏名 (Name):</b> 鈴木 達哉 <b>所属機関 (Institute)</b> 青森大学 <b>電話 (Phone no.)</b> 017-738-2001 (内線5419)	<b>部局 (Department)</b> 薬学部 <b>FAX (FAX no.)</b> 017-738-0143	<b>職 (Job Title)</b> 助教 <b>E-Mail</b> t.suzuki@aomori-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1217
3. 研究課題名	シュタウディングライゲーション法を用いたN結合型糖鎖構造構築反応の開発
4. 所内対応者(敬称略)	加藤 晃一
5. 共同利用研究者(敬称略)	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	生体高分子である糖タンパク質は構造中に糖鎖とタンパク質の間がアミド結合で連結されたN結合型糖鎖構造を持ち、非常に重要な生理活性化合物群である。しかしながら、天然からは微量しか得られず、高純度で単離することは困難であることから、単一かつ大量に供給可能な有機化学的手法による合成研究が古くから行われてきている。本研究ではシュタウディングライゲーション法によるN結合型糖鎖構造構築法の開発を行った。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	糖鎖とタンパク質の間がアミド結合で連結されたN結合型糖鎖の合成には糖アジド体を前駆体として用いる方法が、いくつかの研究グループによって報告が行われているが、中間体として発生する糖アミノ体の加水分解に対する不安定性の問題から、必ずしも合成収率が高いわけでない。我々はこれまでに1ポット合成による効率的な糖アジドを糖アミドに変換するライゲーション反応を開発してきているが、その詳細なメカニズムは未解明な部分があった。これまでに加藤晃一教授のグループとの共同研究において、取り扱いが比較的容易と考えられた非天然型のモデル化合物であるグルコース1位アジド体をモデル基質とした糖アミド結合形成反応の開発を行ってきており、反応条件の確立と反応メカニズムの理解において、一定程度の達成を行うことができた。本年度の協力研究においては、天然型のN結合型糖鎖として糖アミノ酸、糖ペプチドを構築することを指向し、Nアセチルグルコサミン1位アジド体を反応基質とした反応の開発を行った。これまでのグルコース1位アジド体に対する1ポットライゲーション反応の検討で得られた条件をもとに、Nアセチルグルコサミン1位アジド体基質に対して反応を行ったところ、目的とするβアノマー体を収率約60%で得ることができた。しかしながら反応中間体のホスファゼンが直接アシル化された副生成物が6~20%ほど副生することが分かった。この副生成物は反応液中において溶解性が低く、一部が析出し反応の進行を妨げていることが分かったため、希釈条件・反応温度を検討した。その結果、希釈および加熱条件において、副生成物の生成は抑制されるようになり、目的物を収率約70%で得られるようになった。しかしながら、希釈・加熱条件は反応中間体である糖アミンの加水分解も促進してしまい、加水分解された化合物が10~20%程の収率で生成するようになった。現在までに反応条件の最適化は未達成であるが、Nアセチルグルコサミン基質の保護様式の検討、試薬等量の検討を行うことにより反応条件の最適化、収率の向上が見込まれるものと考えている。
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの下承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NIOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</a></li> <li>共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <a href="https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html">https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</a></li> <li>報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。</li> </ul>
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133









## Progress of Photoelectron Momentum Microscopy for Revealing Complex and Detailed Electronic Structures of Materials

S. Suga<sup>1,2</sup> and F. Matsui<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>SANKEN, Osaka University, Osaka, 567-0047, Japan

<sup>2</sup>PGI-6, Jülich Research Center, Germany

<sup>3</sup>UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

<sup>4</sup>School of Physical Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Okazaki 444-8585, Japan

The photoelectron momentum microscope (often abbreviated as 2D-PMM) is installed already in 2020 at BL6U of UVSOR in the form of single hemispherical deflection electron energy analyzer (HDA) behind the PEEM type objective lens, which can easily be switched between the real space to the momentum space detection mode.  $E_B(x,y)$  or  $E_B(kx,ky)$  constant energy contour (CEC) can be simultaneously detected by a 2D detector behind the focusing lens optics installed after the exit of the HDA[1]. The detection efficiency of the  $E_B(kx,ky)$  is very high in comparison with the conventional HDA detection due to the simultaneously covered wide acceptance angle owing to the use of PEEM, where the sample rotation is not necessary for  $E_B(kx,ky)$  detection and excitation light focusing is not necessary to probe micro-nano regions. Then very reliable gigantic data set is obtained by this instrument in rather short measuring time [2–4]. Temperature down to 10 K can be measured.

Since the best quality sample surface region down to  $\sim 10 \mu\text{m}$  can be selected by the proper sized field aperture in the objective lens, high quality and reproducible data can be obtained by this instrument. The beam focusing is not necessary in this system by using the PEEM and several tens of nm resolution can be realized without noticeable radiation damage.

Detailed behaviors of CECs of graphite are shown in Fig.1 [3]. Resolutions are  $\Delta E \sim 40\text{meV}$  and  $\Delta k \sim 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ . Band dispersions along any  $kx$ - $ky$  direction can be immediately derived from the big data.

Since 2022 upgrading is progressing. In addition to  $68^\circ$  incidence of light from the surface normal direction,  $0^\circ$  incidence is soon available. HDA is upgraded to 2 HDAs to realize this configuration. 2D spin filter will be installed within a few months to realize the multichannel figure of merit  $\text{FoM} \sim 10^2$ . Then the spin detection efficiency becomes  $10^4$  times higher than the single channel spin detection and  $10^2$  times higher than using the W 2D spin filter.

Various additional upgrading of the SP-2D-PMM system in UVSOR will be made in the next few years, producing the world best heavy data on micro-nano regions of exotic and/or functional materials supporting the new device development.

### References

- [1] S. Suga, A. Sekiyama, C. Tusche, Photoelectron Spectroscopy, Springer, Springer Series of Surface Science **72** (2021) 1–503.
- [2] F. Matsui, S. Makita, H. Matsuda, T. Yano, E. Nakamura, K. Tanaka, S. Suga, and S. Kera, Jpn. J. Appl. Phys. **59** (2020) 067001.
- [3] F. Matsui and S. Suga, Phys. Rev. B **105** (2022) 235126.
- [4] F. Matsui, Y. Okano, H. Matsuda, T. Yano, E. Nakamura, S. Kera, and S. Suga, J. Phys. Soc. Jpn. **91** (2022) 094703.

Fig.1. CECs of reproduced from well as band directions can be data.

